材料科学与技术丛书(第 3B 卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

金属与陶瓷的电子及磁学性质(Ⅱ)

〔英〕K.H.J.巴肖　主编

詹文山　赵见高　等译

科学出版社

2001

图字：01-97-1615

图书在版编目(CIP)数据

金属与陶瓷的电子及磁学性质（Ⅱ）/〔英〕K. H. J. 巴肖主编，詹文山等译. -北京：科学出版社，2001
（材料科学与技术丛书：第3B卷）
书名原文：Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics
ISBN 7-03-008062-9

Ⅰ. 金… Ⅱ. ①巴… ②詹… Ⅲ. ①金属-电磁性质②陶瓷-电磁性质 Ⅳ. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字（1999）第67385号

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第一版 开本：787×1092 1/16
2001年2月第一次印刷 印张：36 3/4
印数：1—2 300 字数：846 000

定价：79.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈杨中〉）

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20 世纪 80 年代末，英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共 19 卷 (23 分册)，分三大部分：第 1—6 卷主要阐述材料科学的基础理论；第 7—14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第 15—19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判，于 1996 年 10 月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他

作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图及表格中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998 年 3 月于北京

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技本与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世，时年 66 岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986 年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷，他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》于 1991 年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1993 年 10 月

前　言

第3卷旨在从材料科学及其与固体物理、固体化学和现代技术等各学科交叉的角度，对金属和陶瓷的电子学和磁学性质——这一极宽的领域做出全面的考察。

不可能将第3卷看成是金属和陶瓷的电子学和磁学性质的标准教科书。它并不试图对现在所知道的各种各样材料的这些性质作彻底的编纂或系统的安排，而只关注那些有助于理解和描述基本现象的重要成就，以及那些与技术应用有关的重要成就。事实说明不可能把所有需要考虑的材料都归入在一卷中，因此第3卷又分成两部分：卷3A和卷3B。现在，我很高兴地将其第二部分介绍给大家。

卷3B与卷3A能很好地对应，两者都是关于金属和陶瓷的电子学和磁学性质，但前者强调的是物理和物理现象，而这一部分强调的是材料。

卷3B的第8章是关于铁氧体的，这章所描述的化合物中，有一些是发现某些特殊磁相互作用类型的原型。一般来讲，铁氧体具有丰富的、各不相同的磁行为，其中有一些在现代技术中一直保持着重要的地位。

液态、非晶态和准晶态合金在原子尺度的结构中具有不同程度的无序性。但作为初步，在用各种不同模型去理解这些材料的物理性质时，可以认为它们具有相似的无序性。第9章将说明如何理解这些复杂材料经过长年累月后，就会晶化成有序的、简单的形式。而第14章则说明这些材料的一些技术应用。

在卷3B中有两章是关于在磁性和弹性间具有强相互作用的材料。第10章谈及一大类材料，其磁有序态的获得伴随有较大的体积变化，而这可以去抵消，甚至超过通常的热膨胀。第16章是关于磁致伸缩的，强调的是由外加机械应力引起磁化强度的变化，或者是相反的作用。

高密度记录是现代信息技术中最重要的问题，达到更高信息存储密度的需求，促使有关信息存储介质的研究探索不断更新，有两章涉及这一重要的材料类型，即第11章（关于磁记录材料）和第17章（关于磁光材料）。

氢原子的简单原子结构的特色在于，当它失去其惟一的电子时，其半径将急剧减小。这个性质就是氢能被一些金属以屏蔽质子的形式而吸附的原因。一般讲这种吸附是可逆的，而所研究的金属的物理性质会产生相当大的变化。第12章是讲纯金属及其固溶体的氢吸附行为以及所伴随的性能改变，接着的一章则是一大类金属间化合物的氢吸附行为及其性能变化。这些材料可作为储

能介质而日益引起广泛的兴趣。

铁磁和亚铁磁材料的特征是具有剩磁,显现出伴有矫顽力的磁滞回线。大多数技术应用都希望材料优化成具有高剩磁，然而对矫顽力的要求则明显差异很大。使用软磁材料的科学家要求低矫顽力，第 14 章谈的就是这方面的进展；相反对硬磁材料则要求高矫顽力，这在第 15 章里做了论述。

现在第 3 卷已经全部完成了，我要感谢所有作者的杰出贡献以及他们的辛勤工作,这是对金属和陶瓷的电子性能、磁性能的最综合性的处理能达到如此完美的保证。我还要特别感谢 Christina Dyllick 博士和 Peter Gregory 博士在编辑中所表现出的专长和耐性。

K. H. J. 巴肖

Eindhoven，1993 年 8 月

目　　录

8　铁氧体的磁性

Maurice Guillot

Service National des Champs Intenses, CNRS, Grenoble, France

（戴道生　译校）

目　录

符号与缩语表

a 晶格常数,参数
a, b 分子场系数的函数
A Landau-Lifshitz 交换常数
A,B 尖晶石中的单价离子(例如 Li,Na,Cu)
A,B 尖晶石结构中四面体、八面体位置
b, c, d, e, f 尖晶石结构中配位距离
b_j 第 j 个离子的散射长度
$B_J(x)$ Brillouin 函数
B_j 第 j 个原子的 Debye-Waller 因子
B_{kq} 晶场参数
C 居里常数;比热
C_H 常磁场中的磁比热
C_{mag} 磁比热(表 8-7)
C_P 定压比热
C_{latt} 晶格对比热的贡献
C_{nuel} 核对比热的贡献
D 色散劲度常数
e 基本电荷
E 能量
E_a 磁各向异性能
f_A 相关因子(斜效应)
f_P 磁形状因子
F 磁自由能

$\boldsymbol{F}_m(\boldsymbol{H}), \boldsymbol{F}_n(\boldsymbol{H})$	磁、核结构因子
g	Landé(g -)因子
$\mathbf{g}$	晶场各向异性张量
$\mathbf{G}$	各向异性交换张量
h, k, l	Miller 指数(散射矢量)
$\mathscr{H}$	哈米顿量
$\hbar$	普朗克常量除以 2π
$\boldsymbol{H}$	磁场;倒易空间的散射矢量
$\boldsymbol{H}_{exch}$	交换场
$\boldsymbol{H}_m$	分子场
I	强度
$\boldsymbol{J}$	总角动量(包括核自旋)
J_{AA}, J_{AB}	交换作用
k	玻尔兹曼常量;某一种磁系统的近邻数
K_0, K_1, K_2, K_3	各向异性常数
l	轨道角动量量子数
$\boldsymbol{L}$	总轨道角动量
$L(x)$	Langevin 函数
m_c	石榴石结构中稀土离子的磁矩
m_e	一个电子的剩余质量
m_J	磁量子数(总角动量分量)
m_l	磁量子数(轨道分量)
$\boldsymbol{m}_{pq}$	第 p 个次晶格中第 q 个离子的磁矩
m_s	磁量子数(自旋分量)
$\boldsymbol{M}$	磁矩;磁化强度
$\boldsymbol{M}_r$	剩磁化强度
$\boldsymbol{M}_s$	饱和磁化强度
Me	金属(尖晶石的一般形式)
n	主量子数;分子场系数
$n(p)$	第 p 个次晶格中磁离子数
n_B	磁矩;磁化强度
$n_{AA}, n_{BB}, n_{AB}, n_{BA}$	分子场系数
N'	最远邻(原子)
p	压力
p, q, r, s, t	尖晶石晶格中三角构形间距
$\boldsymbol{r}_j$	第 j 个原子的位置矢量
r_{AA}, r_{AB}, r_{BB}	尖晶石 A,B 位最近邻间的最短间距
R	克分子气体常数

$\boldsymbol{S}$ 总自旋角动量

$\tilde{S}$ 磁熵

S_i, S_j 自旋算符

$S(\alpha)$ 原子 α 的磁矩

T 绝对温度

T_C 居里温度

T_{comp} 抵消温度

T_N Néel 温度

T_0 “交叉(crossover)”温度

T_{tr} 自旋重取向相变温度

T_{YK} 磁转变(Yafet-Kittel)温度

U 能量

v 比容(体积比)

x Brillouin 变数

x, y, z 局域对称轴

z 磁最近邻数

α 线性膨胀系数

α_i 磁矢量方向余弦($i=1-3$)

α_{YK} Yafet-Kittel 角

Γ 表象(群论)

θ $\boldsymbol{H}_{exch}$和 x 轴之间的夹角

θ 特征温度(Weiss)

θ_p 顺磁温度

Θ_D 德拜温度

λ 磁有序转变类型;波长

λ_{hkl} 磁致伸缩系数

μ 离子磁矩沿外磁场的平均分量

μ_B 玻尔磁子

μ_{eff} 有效磁矩

$\boldsymbol{\mu}$ 磁矩

σ 约化磁化强度(M/M_0)

τ 约化温度(T/T_c)

ϕ 倾斜角

Φ 磁相

χ 顺磁化率

ψ 转角

AlG	铝石榴石
CF	晶场
CP	顺时钟方向排列
DC	直流电
DyYIG	镝-钇(混合)铁石榴石
emu	电磁单位
ESR	电子自旋共振
FMR	亚铁磁共振
GaG	镓石榴石
IG	铁石榴石
NMR	核磁共振
PSD	位敏探测器
RAlG	稀土铝石榴石(普适式 $R_3Al_5O_{12}$)
RE	稀土
RF	射频
RGaG	稀土镓石榴石(普适式 $R_3Ga_5O_{12}$)
RIG	稀土铁石榴石(普适式 $R_3Fe_5O_{12}$)
SR	自旋重取向
YAG	钇铝石榴石
YIG	钇铁石榴石
YK	Yafet-Kittel
□	尖晶石中空穴晶位

• p. 7 •[1]

8.1 磁性概述

8.1.1 简单顺磁性

为了弄懂陶瓷复杂的磁性，有关简单顺磁性的主要特征的知识是必要的工具。本节的主要目的是简短地给出顺磁现象，并特别注意其微观起源。不熟悉这一问题的读者可参阅Van Vleck 的历史著作《电导率和磁导率理论》(Van Vleck，1932)，或 Smart 的经典著作《磁性有效场理论》(Smart，1966)，或对这个问题的一些量子力学的综述(Bates，1951；Bozorth，1951；Rado 和 Suhl，1962；Herpin，1962，1968)。

在绝缘体中，可以认为磁矩局限在一个离子上，这是非常好的近似。没有任何互作用时，量子态用 Russell-Saunders 模型来描述是合适的。一个离子的每个电子不仅具有角动量，还具有内禀的、或自旋角动量。这两种角动量分别独立地耦合成总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$。最后，$\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 耦合给出总角动量 $\boldsymbol{J}$。与 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 相对应的磁矩组合并产生总磁矩 μ，由下式给出

$$\mu = -\mu_B(L + 2S) \tag{8-1}$$

其中 μ_B 是经典的磁矩单位，即 Bohr 磁子。它由 $e\hbar/(4\pi m_e)$表示，等于 $9.27408(4)\times10^{-24}$ JT^{-1}。在研究磁性时，不同的学者会用不同的单位制，所以回顾一下老的 emu-CGS 单位制中 Bohr 磁子等于 0.92740×10^{-20}erg/Oe 是有意义的。

在零磁场中，$\boldsymbol{J}$ 是一个运动常数，其他三个矢量绕它运动：这样，μ 对 $\boldsymbol{J}$ 的垂直分量对时间平均为零。μ 对 $\boldsymbol{J}(\mu_J)$的平行分量可写成

$$\mu_{eff}^2 = g^2J(J+1)\mu_B^2 \tag{8-2}$$

其中g 是 Landé g-因子，表示为下式

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{8-3}$$

S，L 和 J 这三个量子数的组合方式由 Hund 定则决定：基态时 S 必须是它的最大值，之后 L 也必须选为最大值。这两定则的运用是根据了 1920 年 Pauli 首先提出的不相容原理，该原理认为，在一个原子中，具有四个量子数 n,l,m_l 和 m_s 的同一特定组合值的电子不能多于一，它们是用来专门标定在有心力场中一个电子态的(参见 Van Vleck，1932)。

在基态为多重态情况下，J 的值由自旋-轨道相互作用的符号决定。在未半满的电子壳层情况下，J 由 $|L-S|$ 给出。这相应为过渡金属离子中$(3d)^n$ 壳层电子数少于 5，或是稀土原子$(4f)^n$ 基态电子数少于 7。对于未满壳层电子数超过一半的元素，J 等于$(L+S)$；对三价稀土阳离子的这一理论计算总结在表 8-1 中。

• p. 8 •

描述外磁场 H_0 的 Zeeman 作用的哈密顿量的本征值是

$$E_m = -g\mu_B m_J H_0;\ m_J = J, J-1, \cdots -J \tag{8-4}$$

---

1) 为原书页码，仅供参考，下同。—— 译者注

表 8-1　三价稀土阳离子：有效磁矩 μ_{eff}[式(8-16)]和克分子居里常数 C_M[式(8-17)]的理论和实验值

Ion	S	L	J	g	gJ	$\mu_{eff}=g\sqrt{J(J+1)}$	μ_{eff} (exp.)	C_M (theor.)
La^{3+}	0	0	0	..	0	0	0	0
Ce^{3+}	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{15}{7}$	2.54	2.6	0.804
Pr^{3+}	1	5	4	$\frac{4}{5}$	$\frac{16}{5}$	3.58	3.5	1.60
Nd^{3+}	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{36}{11}$	3.62	3.5	1.64
Pm^{3+}	2	6	4	$\frac{3}{5}$	$\frac{12}{5}$	2.68		0.900
Sm^{3+}	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{15}{14}$	0.845	1.5	0.893
Eu^{3+}	3	3	0		0	0	3.4	0
Gd^{3+}	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2	7	7.94	8.0	7.88
Tb^{3+}	3	3	6	$\frac{3}{2}$	9	9.72	9.5	11.82
Dy^{3+}	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	10	10.65	10.5	14.17
Ho^{3+}	2	6	8	$\frac{5}{4}$	10	10.61	10.4	14.07
Er^{3+}	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	9	9.58	9.5	11.48
Tm^{3+}	1	5	6	$\frac{7}{6}$	7	7.56	7.3	7.15
Yb^{3+}	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	4	4.54	4.5	2.57
Lu^{3+}	0	0	0		0	0	0	0

和源于本来的多重基态而产生的 $2J+1$ 个态。

顺磁性的主要特性可立即从磁自由能导出，它由经典统计力学公式给出

$$F=-kT\ln\sum_{n}\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \tag{8-5}$$

并得到下述关系式：

$$\mu=-\left(\frac{\partial F}{\partial H_0}\right)_T \tag{8-6}$$

$$\tilde{S}=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H_0} \tag{8-7}$$

$$C_H=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H_0} \tag{8-8}$$

其中 μ,$\tilde{S}$ 和 C_H分别是离子磁矩沿外磁场的平均分量、在常磁场中的磁熵和磁比热。

从方程(8-5)到(8-7)可知，含有 N 个原子的样品的磁矩是

$$M=NgJ\mu_B B_J(x) \tag{8-9}$$

其中 $B_J(x)$是我们熟知的 Brillouin 函数，图 8-1 给出了不同 J 值的曲线

$$B_J(x)=\left(\frac{2J+1}{2J}\right)\coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right]-\left(\frac{1}{2J}\right)\coth\left(\frac{x}{2J}\right) \tag{8-10}$$

其中

$$x = \frac{g\mu_B J H_0}{kT} \qquad (8\text{-}11)$$

从方程(8-9)我们得到

$$C_H = Nkx^2 \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \qquad (8\text{-}12)$$

请注意几种关于 Brillouin 函数的观测结果。可以看到,x 很大时(非常低的温度和/或 H_0 非常高),$B_J(x)=1$,和 M 达到最大值 $gJ\mu_B$。值得指出的是饱和磁矩与有效磁矩 μ_{eff}[(8-2)]不同。

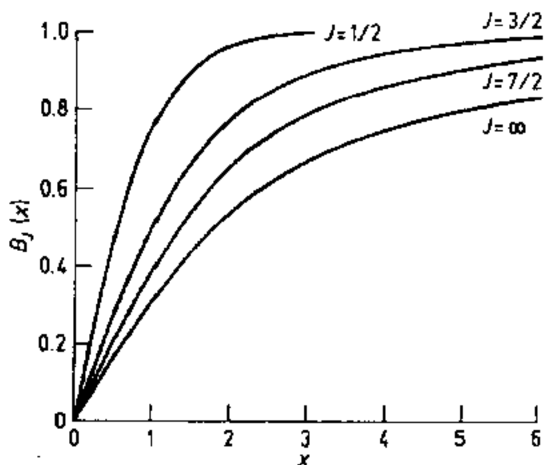


图 8-1 不同 J 值的 Brillouin 函数

直言之,μ_{eff}是磁矩 μ 沿 $\boldsymbol{J}$ 方向的分量,而饱和磁矩是这一分量沿外场的极大值。很明显 $B_J(x)$表示样品的相对磁化强度。大的 x 值对应的磁能要比热能 kT 大。在这一情况下,只有 $m_J=J$($2J+1$ 多重态中的一个)被计及。

• p. 9 •

还要指出的是,当量子数 J 为无穷大时,Brillouin 函数简化为 Langevin 函数,即

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \qquad (8\text{-}13)$$

这个函数在 1905 年导出,是为了解释材料中的原子具有恒磁矩情况下,磁性大小与温度的关系(一方面温度使磁矩取向无规则,另一方面外磁场使该磁矩沿其方向取向)(Langevin,1905;Brillouin,1928)。

研究室温下磁场对磁化强度的影响是有趣的。对 Gd^{3+}($S=7/2$,$L=0$;$J=7/2$;$g=2$)离子在磁场为 7.96×10^5A/m(在空线圈中磁感应等于 1T)中,$x=1.6\times10^{-2}$,$B_J(x)$函数展开后只取一项是合理的近似。这导出下式(对小 x 值是适用的)

$$M = \left(\frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}\right) H_0 \qquad (8\text{-}14)$$

顺磁磁化率由下式给出:

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T} \qquad (8\text{-}15)$$

其中

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2(J+1)}{3k} \qquad (8\text{-}16)$$

为居里常数。磁化率的倒数与温度呈线性关系,$1/C$ 为其斜率。由实验测定的 C 可计算出有效磁矩[从方程(8-2)和(8 16)]

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3kC}{N\mu_B^2}\right)^{1/2} \qquad (8\text{-}17)$$

为了一系列的应用,通常得出 $3k(N\mu_B^2)$(N 为 Avogadro 常数)的克分子数是 8.00。

• p. 10 •

对于 $x\ll1$,从方程(8-12)可得到比热为

$$C_H = Nk\frac{(J+1)}{3J}x^2 \tag{8-18}$$

在外场为零时,C_H 为零(非相互作用原子的顺磁常数),熵是 $Nk\ln(2J+1)$。存在外场时,C_H 反比于绝对温度的平方。用先前的 x 值(即 1.6×10^{-2}),Gd^{3+} 室温下的 C_H 为 100 μcal/mol。

如表 8-1 所示,稀土三价离子的 μ_{eff}的理论和实验值相符得很好,但 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 除外。对过渡金属则相反(见表 8-2),由 Russell-Saunders 耦合模型给出的基态表示导致对顺磁性质较差的定量描述。这一矛盾因轨道角动量 **L**"冻结"所致。轨道对磁矩的贡献很弱,μ_{eff}的实验值(见表 8-2)解释为只考虑自旋的贡献。在此近似下,g 等于"纯自旋"值,在所有方程中 J 被 S 代替。

表 8-2 过渡金属离子:有效磁矩 μ_{eff}的实验和计算值(J 和 S 的贡献)

Ion	S	L	J	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	μ_{eff}(exp.)
Ti^{3+}, V^{4+}	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	1.55	1.73	1.8
V^{3+}	1	3	2	1.63	2.83	2.8
Cr^{3+}, V^{2+}	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	0.77	3.87	3.8
Mn^{3+}	2	2	0	0	4.90	4.9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	2	2	4	6.70	4.90	5.4
Co^{2+}	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	6.63	3.87	4.8
Ni^{2+}	1	3	4	5.59	2.83	3.2
Cu^{2+}	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3.55	1.73	1.9

应指出的是,当讨论铁磁体(见 8.1.2 节)和亚铁磁体(见 8.1.4 节)的一般性能时,还要用到这个"只有自旋"的近似。

8.1.2 铁磁性

毫无疑问,现代磁性理论源于 19 世纪 90 年代的 Pierre Curie 的先驱工作。在其工作中有两个重要的特点值得强调,即:(i)在顺磁材料中,磁化率与温度成反比(居里定律,见 8.1.1);(ii)某些材料中,如铁磁体是自发磁化,特别是在低温下,自发磁化随温度上升而降低,并在居里温度完全消失(Curie,1895)。

为表示近邻原子磁矩之间的交换作用,Pierre Weiss 在 1907 年提出了他的著名的分子场理论(Weiss,1907)

$$H_m = nM \tag{8-19}$$

n 为分子场常数、磁化率就由 Curie-Weiss 方程给出

$$\chi = \frac{C}{T-nC} \tag{8-20}$$

· p.11 ·

当 n 是正时，磁化率倒数随温度线性降低，并在居里温度时为零($\theta=nC$)，在此温度之下，样品受到惟一的自身的分子场作用而自发地磁化。

集体磁现象的 Heisenberg-Dirac 模型指出，自发磁化起源于自旋角动量的耦合(不是来自总角动量 $\boldsymbol{J}$)。当晶体只含有一种磁原子时，最初的哈密顿量是

$$\mathscr{H} = -2\sum_{k=1}^{N'} J_k \sum_{\text{第}k\text{个近邻}} S_i S_j \tag{8-21}$$

其中对 k 求和遍及从第一近邻到最远原子，第二项对所有的近邻对求和，S_i 和 S_j 都是自旋算符。

都知道交换作用随原子距离增大快速消失，在实际上只计及到最近邻的相互作用。单原子哈密顿量由下式给出：

$$\mathscr{H} = -2J_{\text{exch}} \wedge S_i \sum_{j=1}^{z} S_j \tag{8-22}$$

其中 z 是第 i 个磁原子的最近邻磁原子数。很明显，自旋是相互平行还是反平行排列取决于交换作用(J_{exch})是正还是负。虽然对这个模型不可能得到严格的解，但不断得到的各种近似解能给出与实验定量相符的结果。分子场方法是最简单的近似，在一些著作中都有叙述。它可以扼要归纳如下：

(i)在外场 H_0 中，作用在原子上的总有效场为

$$H = H_0 + H_m \tag{8-23}$$

其中分子场系数由下式给出

$$n = \frac{2zJ_{\text{exch}}}{Ng^2\mu_B^2} \tag{8-24}$$

(ii)在 Heisenberg 模型中，对磁矩的所有贡献是源于自旋 S，而不是总角动量(见 8.1.1 节)。磁化强度是由简单顺磁体的 Brillouin 函数导出，其中 H_0 由 H 代替，以及“只有自旋”的贡献

$$M = Ng\ \mu_B S B_S(x) \tag{8-25}$$

其中

$$x = \frac{g\ \mu_B m_S H}{kT}$$

另外一方面，显然，假定轨道角动量完全冻结这一近似有利于数学计算。

(iii)当 $T\to 0$，样品完全磁化($M=M_0=gS\mu_B$)。自发磁化在居里温度消失

$$T_C = \frac{2zJS(S+1)}{3k} \tag{8-26}$$

(iv)在高温($x\ll 1$)，可得到 Curie-Weiss 定律

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T-\theta} \tag{8-27}$$

其中

$$\theta = \frac{2zJS(S+1)}{3k} = T_C$$

· p.12 ·

(v)引入约化自发磁化强度是为了建立自发磁化的态方程，它由下式给出：

$$\sigma = \frac{M}{M_0} = B_S\left(\frac{3S}{(S+1)}\frac{\sigma}{\tau}\right) \tag{8-28}$$

其中 $\tau = T/T_C$；在图 8-2 中示出了 J 为三个数值的 σ 随 τ 的变化

(vi)T_C 是与比热不连续对应的二级相变，由下式给出

$$\Delta C = \frac{5}{2}Nk\frac{(2S+1)^2-1}{(2S+1)^2+1} \tag{8-29}$$

它大约为 3－5cal/mol(12—21J/mol)。

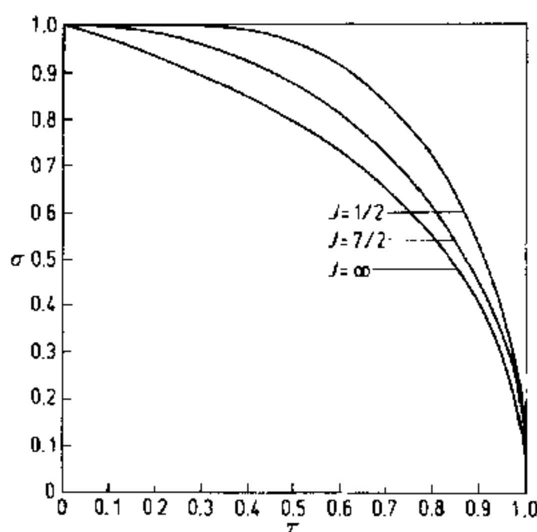


图 8-2　三个 J 值的约化磁化强度 σ 和约化温度 τ 的关系

铁磁体的磁性的主要特征都适合于用分子场理论来解释。然而，详细的分析表明，在某些情况下理论和实际相差甚远，例如，在低温下观测到的 M 随温度的变化关系要比理论描述的大得多(但它可用自旋波理论很好地描述)。另外一方面，接近 T_C，M 随 $(T_C\text{-}T)^p$ 变化，p 的实验值是 1/3(分子场理论指出 p 等于 1/2)。

考虑一个特定数值的例子是有益的。假定 $S=2$ 和 $z=6$，可从方程(8-26)导出与居里温度为 500K 相应的交换积分为 $0.3\times10^{-21}J\approx2\times10^{-3}$eV，这个量级的大小是合理的。进而计算分子场的数值，在低温其量级约为 200T。

8.1.3　反铁磁性

在 1932 年到 1936 年之间，L. Néel 研究了分子场系数总体为负值的影响[Néel (1932,1936)；关于这个工作的综述性文章见(Néel,1952)]。他将晶格分成两个磁次晶格 A 和 B，并假定 A 原子受到的"Weiss 场"正比于 B 次晶格的平均磁矩，但方向却相反。能量上的考虑指出，这两个次晶格应定义为，一个 A 原子具有在 B 次晶格的最大可能近邻数目，反之亦然(应指出的是，这一构形不可能对所有的面心立方晶格都合适)。

作用在一个 A 原子上的分子场如下式：

$$\boldsymbol{H}_{m,A} = \frac{n_{AA}}{2}\boldsymbol{M}_A - \frac{n_{AB}}{2}\boldsymbol{M}_B \tag{8-30}$$

类似的表达式也适用于 B 次晶格。引入 1/2 因子是因为每个次晶格含有 $N/2$ 原子。考虑到对称性，$n_{AA}=n_{BB}$，$n_{AB}=n_{BA}$；面 n_{AB}本质上是负的。

• p. 13 •

一个反铁磁体的基本特征可归纳如下：

(i)低于转变温度(Néel 温度 T_N)，M_A 和 M_B 都具有非零值；T_N 由下式给出

$$T_N = \frac{C}{2}(n_{AA} + n_{AB}) \tag{8-31}$$

然而，当这些自发磁化强度严格地逐个抵消时，材料总是具有零净磁矩。

(ii)对于 $T<T_N$，外加磁场会产生磁化率，除了在 T_N，它和磁场方向强烈相关。当 $\boldsymbol{H}_0$ 垂直于反磁化轴，磁化率低于 T_N 时，磁化率与温度无关并等于 n_{AB}的倒数(图 8-3)。

(iii)高于 T_N 时，高温磁化率遵从 Curie-Weiss 定律，即

$$\chi = \frac{C}{T-\theta_p} \tag{8-32}$$

其中

$$\theta_p = \frac{C}{2}(n_{AB} - n_{AA})$$

(iv)反铁磁序的最佳证明确实由 Shull 和 Wilkinson(1952)发展的中子衍射技术给出。对 MnO 所作的实验显示的多余的衍射线只能在低于 T_N 时观测到。

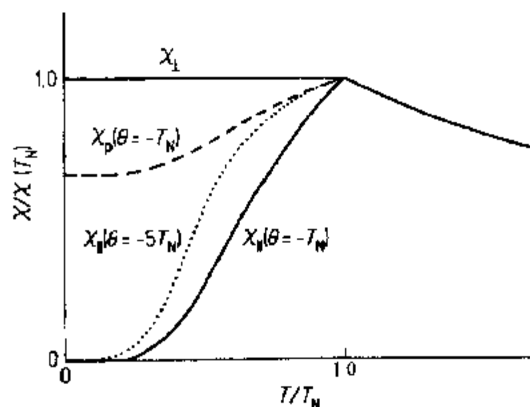


图 8-3 两个次晶格的反铁磁体的平行和垂直磁化率

在结束对反铁磁性这一简短的描述时，需要指出的是，在应用相同类型的表示，如方程(8-24)和相应的近邻数 z_{AA}(和 z_{AB})，从 n_{AA}(和 n_{AB})的数值可以导出两个交换作用 J_{AA}(和 J_{AB})。

8.1.4 亚铁磁性

8.1.4.1 引言

在反铁磁材料中，所作的讨论都局限于同类磁性原子都分布在等价的晶位上，像两个磁次晶格全同，以及各自的磁化强度严格地互相抵消。如果存在两种不同类型的磁离子，可以显示出合磁化强度(如在铁磁化合物中所见到的)。具有非等价的磁次晶格材料，通常叫做亚铁磁体。

第一个重要的例子是在尖晶石铁氧体 Fe_2O_3MO 中发现的，M 是二价过渡金属(Cu，Ni，Co，Fe，Mn 等)。在每个分子式中，四面体 A 位首先被 Fe^{3+}离子占据，八面体 B 位分别被 Fe^{3+}和 M^{2+}离子占据。超交换作用 AB 是负的，比 AA 和 BB 作用大。两个磁次晶格的磁化强度取向相反，并存在合磁矩(Néel，1948)。Néel 理论的一个好的图解示于图 8-4 中，其中示出了一些铁氧体的饱和磁矩。加阴影线的区域相应为计入了轨道贡献的理论磁矩。直线表示仅由自旋产生的磁矩(Gorter，1950a，b；Guillaud，1951a，b)。Néel 点以上，磁化率倒数-温度曲线不是直线(如同铁磁体和反铁磁体中)而是双曲线，将

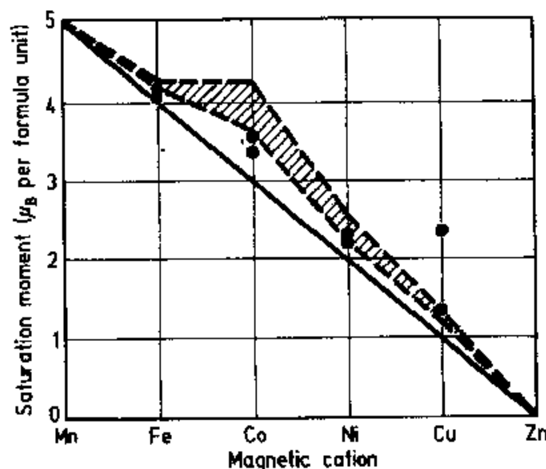


图 8-4 一些尖晶石型铁氧体的饱和磁矩的比较。阴影区表示计及轨道贡献后的理论磁矩，直线表示只是自旋的贡献(Néel，1952)

在下面讨论(Néel,1952)。

• p. 14 •

8.1.4.2 Néel的亚铁磁理论

在Néel的原著中建议，含有磁离子的尖晶石结构的材料可望具有亚铁磁性。再一个非常重要的亚铁磁类是将要讨论的稀土铁石榴石，它使得Néel能说明其理论的普遍性。

按照Pauthenet发表的关于这些类型材料的基本数据，一些"修正"Néel原始提出的分子场理论便成为一个主题。关于这一问题的综述由Néel等人(1964)共同给出，这儿我们作简短的概括。

稀土铁石榴石(RIGs)包含三个磁次晶格，两个由占据四面体(d)位和八面体(a)位的Fe^{3+}组成，剩下的次晶格由占据十二面体(c)位的R^{3+}离子组成。相应的次晶格的磁化强度分别记为M_d,M_a和M_c。在Fe^{3+}(a)和Fe^{3+}(d)磁矩之间是负的强超交换作用，它使M_d和M_a反平行，并不受R^{3+}离子存在的影响(Pauthenet,1958)。因此，所有RIGs的Néel温度T_N约在同一点(即约560K)出现，M_d和M_a的数值可以从，例如，钇铁石榴石(YIG)得到(Gonano等,1967)，而铁氧体的总磁化强度可写成$|M_c-M_{YIG}|$。在重稀土铁石榴石中有一个抵消温度，在此温度自发宏观磁化强度消失。

对于一个磁各向同性的三个次晶格体系，在外磁场中的分子场方程可由下式给出(Néel等,1964)。

$$\boldsymbol{M}_i(H,T) = M_i^0 \frac{\boldsymbol{M}_i}{H_i} B_{J_i}\left(\frac{g_i \mu_B J_i H_i}{kT}\right), \quad 其中\ i = a,d,c \tag{8-33}$$

其中$\boldsymbol{M}_i$表示0K时具有幅值为M_i^0的第i个次晶格的磁化强度，B_{J_i}是量子数为J_i的Brillouin函数，H_i是作用在第i个次晶格的有效场，即

$$\boldsymbol{H}_i = \sum_{j=a,d,c} n_{ij}\boldsymbol{M}_j + \boldsymbol{H}, \quad 其中\ n_{ij} = n_{ji} \tag{8-34}$$

• p. 15 •

与c晶格相关的晶格内部和晶格之间的交换耦合通常较弱，稀土离子的Brillouin函数可用其级数展开的第一项代替。另一方面，Fe^{3+}离子的磁矩随外磁场的变化很弱(至少在350K温度以下)，而铁石榴石的磁化率本质上由其中的稀土的类型来决定。在80—359K温度区间，磁化率导数遵从居里定律型关系

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{T-\theta_p}{C} \tag{8-35}$$

其中$\theta_p = Cn_{cc}$。值得指出的是，C是(c)磁次晶格的居里常数。

为表示a-c和d-c相互作用，下面引入平均分子场参数

$$nM_{YIG} = n_{ac}M_a + n_{dc}M_d \tag{8-36}$$

还可以简单地写出自发态

$$M_c^s = \frac{C_c n}{T-\theta_p} M_{YIG} \tag{8-37}$$

计入热膨胀对交换积分的影响，认为分子场系数随温度线性降低的函数，至少在一级近似(Néel等,1964)为

$$n_{ij} = n_{0ij}(1+\gamma T) \tag{8-38}$$

$|\gamma|$在10^{-3}和$10^{-4}K^{-1}$之间。

在抵消温度$T_{comp}(M_{YIG}=M_c)$，磁化率倒数由下式给出

$$\left(\frac{1}{\chi}\right)_{T_{comp}}=\frac{1}{n} \tag{8-39}$$

我们得出的n和n_{cc}可直接从实验测量决定。在高温($T>T_N$)，每个次晶格都表现出顺磁行为，石榴石的磁化率的倒数可从理论上用三次方程描述(Néel 等，1964)，即

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}+\frac{1}{\chi_0}-\left(\frac{\sigma T+a}{T^2-\theta T+b}\right) \tag{8-40}$$

其中C是居里常数，并等于各个次晶格居里常数之和，χ_0,σ,θ,a和b是六个分子场系数的函数(即$n_{aa},n_{ad},n_{ac},n_{dd},n_{dc},n_{cc}$)；关于后者的详细关系可在 Néel 的文章中找到(1964)。

我们已经指出过，为了获得一组系数n_{ij}，假定 a 和 b 次晶格内及之间的系数与稀土组分无关。因此，原本对$Y_3Fe_5O_{12}$(YIG)所决定的数值都适合于所有稀土铁石榴石的成分。对具有两个次晶格的化合物，顺磁磁化率倒数的温度函数遵循双曲函数关系(Pauthenet，1958)

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}+\frac{1}{\chi_0}-\left(\frac{\sigma}{T-\theta}\right) \tag{8-41}$$

· p. 16 ·

8.2 石榴石的磁性

8.2.1 晶体结构

8.2.1.1 引言

石榴石是一系列天然硅化物，由通用的式子$\{A_3\}[B_2](Si_3)O_{12}$表示。它们的共同结构最初是由 Menzer(1925，1926)解出的，当化学合成的亚铁磁石榴石已形成了对基础和技术研究的丰富领域时，对物理学家已变得非常重要。这些材料的晶体化学在 Geller(1967)的综述中给予了广泛的讨论。Bertaut 和 Forrat(1956)首次合成了这些化合物，并发现它们具有晶格常数约为 12Å的立方结构。

所有石榴石的晶体结构都由空间群O_h^{10}-$Ia3d$描述，每个单胞中含有八个分子，并可以分成镜面相关的八分体。三种不同的阳离子被不同的氧多面体所包围，稀土铁石榴石的化学式一般写成$\{R^{3+}\}_c[Fe_2^{3+}]_a(Fe_3^{3+})_dO_{12h}$，不同类型的括号标志不同的阳离子配位，并用下标指示其 Wyckoff 位置。稀土离子在具有D_2-222 对称性的 24 个十二面体中，由八个氧离子包围。铁离子分别占据对称性为$C_{3i}-\bar{3}$的 16 个八面体和 24 个四面体，它们分别被六个和四个氧离子包围(见图 8-5)。正如 Geller(1967)报道的，虽然对称性允许四面体和八面体同时具有规则性，但没有任何氧多面体是规则的(在典型的 YIG 中)。值得指出的是，在一般位置上的氧离子具有三维自由度。

· p. 17 ·

众所周知，很大数量的不同离子能在石榴石结构中进行替代，此后，成功地合成了锗、铝、镓以及别的石榴石。择优占位主要由离子尺寸来决定，最大的离子进入十二面体，最小

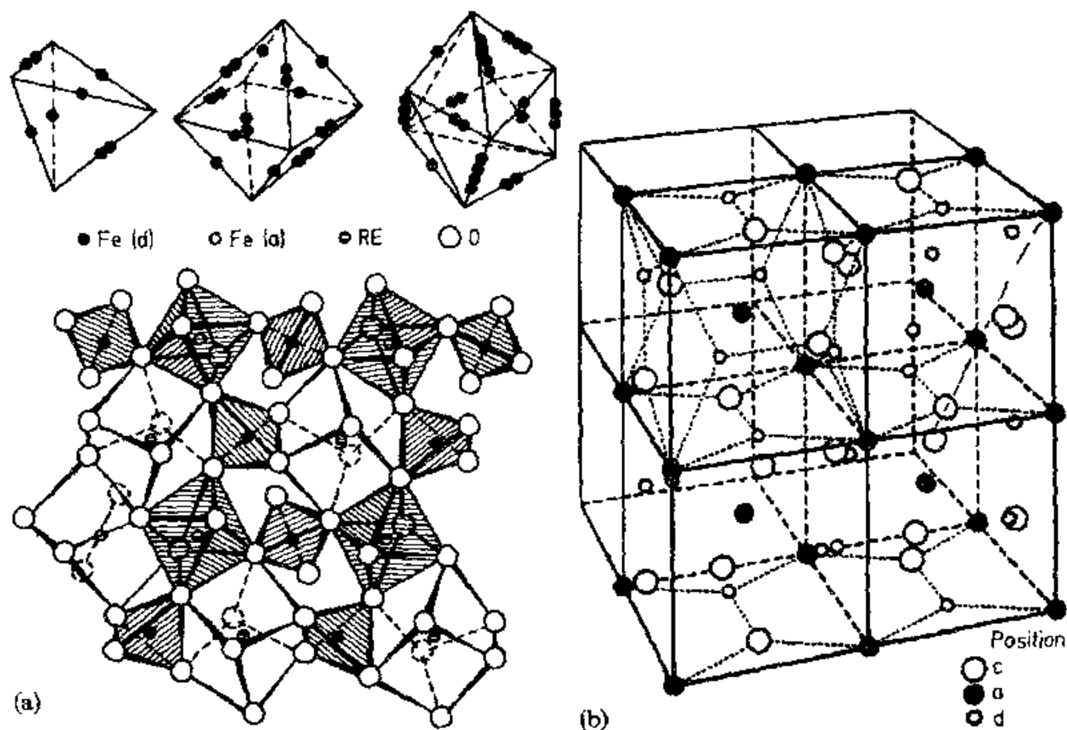


图 8-5 (a)石榴石结构中多面体的配位和它们的排列(Sayetat 等,1984)。在多面体边上的点表示相等长度。Fe^{3+}离子位于四面体和八面体中(阴影)。(b)石榴石结构中的一些特定位置(Geller 等,1963)

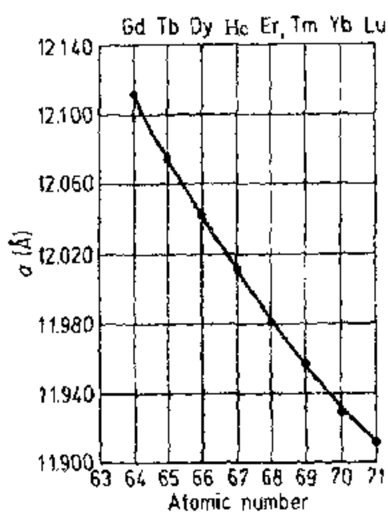


图 8-6 稀土铝石榴石中晶格常数与离子的原子序数的函数关系

的离子通常优先占据四面体。晶格常数对所存在的离子性质很敏感(如图 8-6 所示),对钇铁石榴石进行任意替代后,其最大数值等于 12.538±0.002 Å。这一数值是由对$\{Y_{3-x}M_x\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$系统的研究所确定的,其中 M=Pr,Nd。Pr 和 Nd 的替代量 x 的最大值分别为 1.33 和 1.88(见图 8-7)。

对非磁性离子对铁离子的替代进行了非常广泛的研究,使铁石榴石的宏观磁性发生了变化。择优替代八面体位置可使磁矩增加,优先替代四面体位置使磁矩降低。要指出的是,居里温度都降低。还要指出的是,在位置中的分布强烈地依赖掺杂量,如图 8-8 中对镓石榴石系列的描述。

8.2.1.2 *石榴石的对称性*

在此领域的首篇论文发表后的数十年,Geller 作了下面的论述(Geller,1967):任何一个具有自发极化的晶体,不论是磁的还是电的,都不可能是立方的。在居里温度以下,钇铁石榴石的磁化强度的"易"磁化方向是[111]方向,因此表明它实际上属于正交空间群。

· p. 18 ·

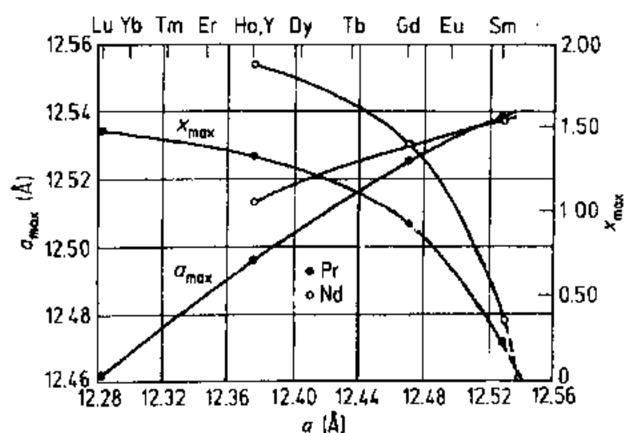


图 8-7 在 Pr 和 Nd 钇铁石榴石中最大晶格常数 a_{max} 和最大离子替代量 x_{max}(Geller,1967)

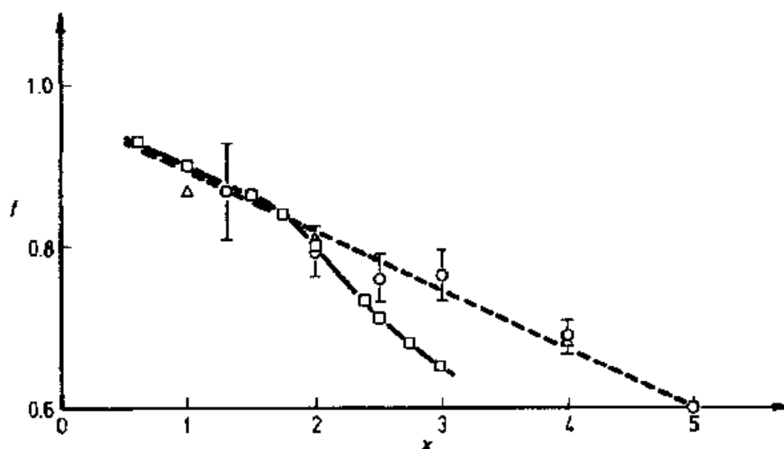


图 8-8 镓石榴石系列中镓离子占据四面体位置的分量 f 随镓掺入总量的变化(Sayetat 等,1984)。圆、方和三角形分别为 Fischer 等(1965)、Geller (1967)和 Sayetat 等(1984)的数据

Tchéou 等人(1970a,b)对铽铁石榴石(TbIG)的研究,给出了石榴石失去其立方对称性的第一个证据。几年后,Sayetat(1975)把这一研究扩大到所有重稀土铁石榴石,其中一些在低温下表现出正交菱面体畸变。对这些薄膜的研究,"呈现"出不具有 $Ia3d$ 空间群的单轴石榴石。在 1978 年,宣称所有石榴石包括顺磁的镓和天然的硅酸盐,在 300K 都不是真正立方的(Chenavas 等,1978)。用来证明这一说法的最强的论据是,对 $Ia3d$ 空间群的禁反射的观测。

近来报道了在 300K 和 95K 对镝铁石榴石(DyIG)、钬铁石榴石(HoIG)和 TbIG 单晶的精确的 X 射线数据(Guillot 等,1990)。由于非常小心细致地排除了任何人为的多次散射,证明了因存在熟知的 Renniger 效应而能导致的错误结论:晶体围绕散射矢量[$h\ k\ l$]转动揭示出,在 Ewald 球上存在其他的反射线;从 $h_1k_1l_1$ 和 $h_2k_2l_2$ 两条允许的反射,以及一条 $h=h_1-h_2$, $k=k_1-k_2$ 和 $l=l_1-l_2$ 禁反射线可能被观测到。为探测多次散射,晶体围绕散射矢量($h\ k\ l$)转动,转角(ψ)由 0°到 20°以 0.5°步进。如图 8-9(95K 对 DyIG)所示,所有 222 线反射显示出 Renniger 贡献和零剩余强度;如果它们确实存在,四个反射强度分

别只有 211 和 444 反射的 5×10^{-3}和 5×10^{-4}。与 222 反射情况相反，对禁反射 320 和 300，作为 Miller 指数和为奇数，没有检测到 Renniger 效应（见图 8-9）。因此结论是，作为一个好的近似，在此研究中的亚铁磁石榴石（DyIG，HoIG 和 TbIG），温度低于 95K 又回到立方结构（Guillot 等，1990）。

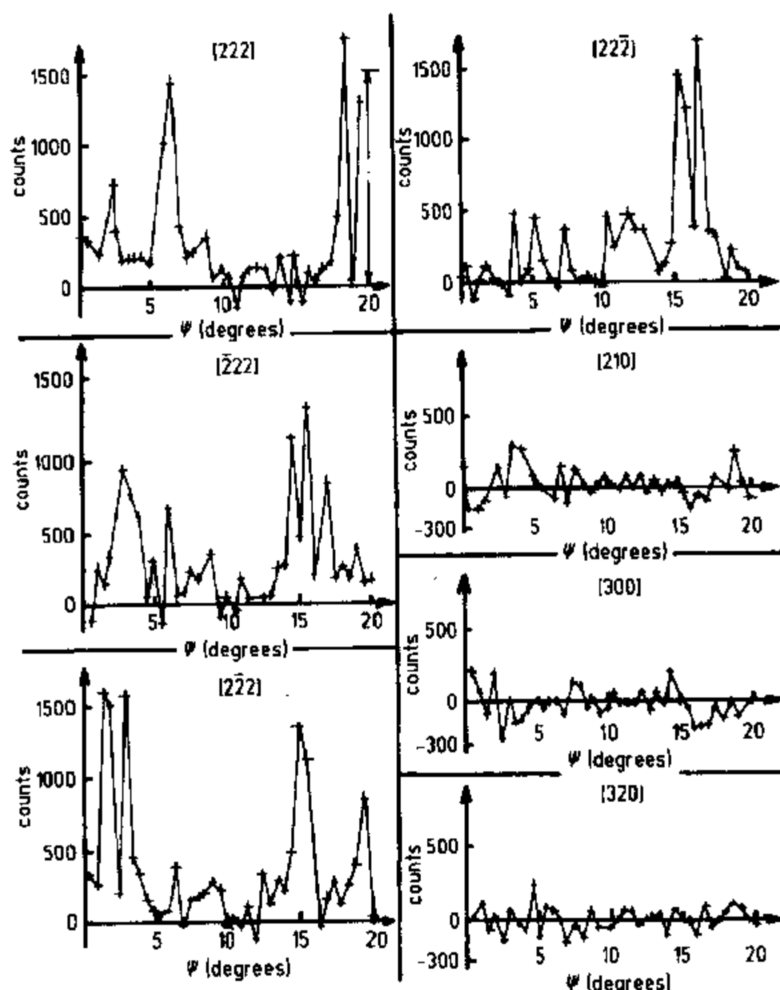


图 8-9　DyIG 系列在 95K 时，*Ia*3*d* 的（222），（210），（300）和（320）反射积分强度与绕散射矢量的转动角 ψ 的关系（Guillot 等，1990）

• p. 19 •

在铁石榴石中，对 TbIG 观测到最大的磁致伸缩（Sayetat，1974）。一个有趣的、然而又有些复杂的问题是定义制备-感生各向异性。为了尽量减小形状各向异性，对非常小的球（直径为 100μm）做了 X-射线衍射实验（Rodic 和 Guillot，1990）。为了说明在 TbIG 中的制备-感生各向异性的作用，对助熔剂法生长的单晶的晶格常数和正交菱面体的畸变角与温度的关系进行了研究，并与相同的单晶在 1273K 回火 96 小时后的结果作了对比。图 8-10 示出了畸变角随温度的变化曲线，两条曲线之间的差异反应了晶体-生长各向异性的影响。Rodic 和 Guillot 认为，热处理改变了 TbIG 单晶的结构性质、降低了正交菱面体的畸变、磁致伸缩常数和各向异性。

当温度降低后，666 反射的相对强度的增加证实了正交菱面体的畸变(即在 90K $I_{666}/I_{444}\approx 1/4$)。不幸的是，实验的精度不允许我们作出明确的结论，即正交菱面体开始畸变是严格地发生在抵消点(Rodic 和 Guillot，1990)。(在 T_{comp}附近的磁性将在 8.5 节详细讨论)

· p. 20 ·

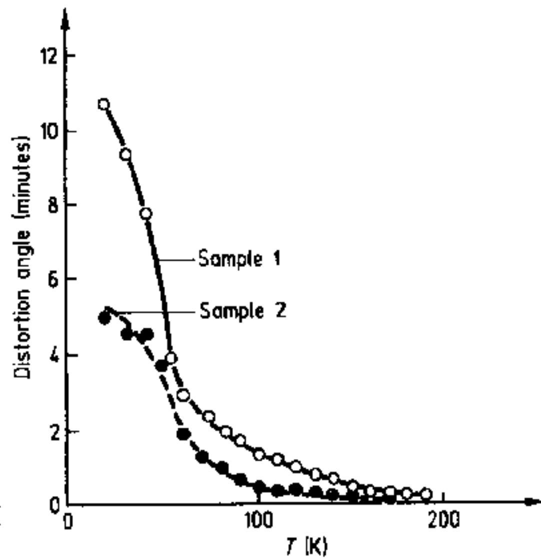


图 8-10 两个 TbIG 单晶的正交菱面体的畸变角与温度的关系。样品 1："制备"态；样品 2：热处理后(Rodic 和 Guillot，1990)

8.2.2 亚铁磁石榴石

8.2.2.1 磁性

Pauthenet 在他著名的论文中首次报道了不同的 RIGs 多晶材料的磁特性(Pauthenet，1958)。几年以后，Geller(1965a，b)在 1.4－298K 温度范围研究了超纯单晶的磁性。在表 8-3 中，示出了 0K 时自发磁化强度和相应的抵消温度。在图 8-11 中给出了不同 RIGs 的自发磁化强度与温度的关系(Paoletti，1978)。

表 8-3 由重稀土元素组成的稀土铁石榴石的磁数据(σ_0：自发磁化强度)

R：	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Number of $4f$ electrons	7	8	9	10	11	12	13	14
L	0	3	5	4	6	5	3	0
$2S$	7	6	5	4	3	2	1	0
$\lvert\sigma_0\rvert=\lvert 3(L+2S)-5\rvert(\mu_B)$	16	22	25	25	22	16	7	5
$\lvert\sigma_0\rvert_{obs}(\mu_B)^a$	16.0	18.2	16.9	15.2	10.2	1.2	0	5.07
$\lvert\sigma_0\rvert_{obs}(\mu_B)^b$	15.15	15.7	16.25	13.75	11.55	1.0	0	4.16
$T_{comp}(K)^a$	286	246	226	137	83	None		
$T_{comp}(K)^b$	290	246	220	136	84	$4<T_{comp}<20.4$		

[a] Geller et al. (1965a，b)；[b] Pauthenet(1958)。

利用 Russell-Saunders 耦合的假说，计算了不同稀土(RE)材料的理论的 J_g 值，并与低温磁化强度(沿易磁化轴决定)作了比较。如图 8-12 所示，理论和实验只对钆铁氧体才一致。不一致的原因有几点，即 4f 轨道角动量被晶场"淬灭"，可能有激发的多重态对磁矩的贡献[Van Vleck(1962a，b)对 Eu^{3+}离子的特性作了详细的研究]，R^{3+}离子的磁矩相对"易"方向有倾斜，等等。

· p. 21 ·

8.2.2.2 分子场系数

自 1958 年，分子场系数和交换积分已经被一些作者确定了，他们的结果的综述也已

绝出版(Dionne,1970,1971;Budkowski 等,1989)。

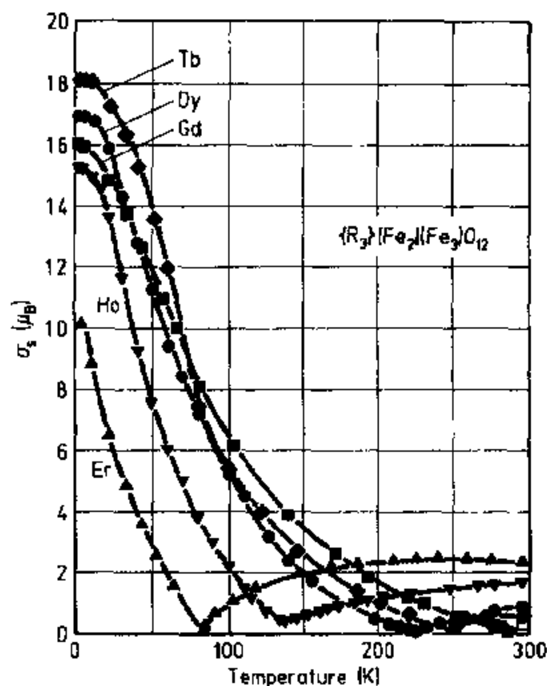


图 8-11 几种稀土铁石榴石的自发磁化强度与温度的关系(Geller 等,1965,Paoletti,1978)

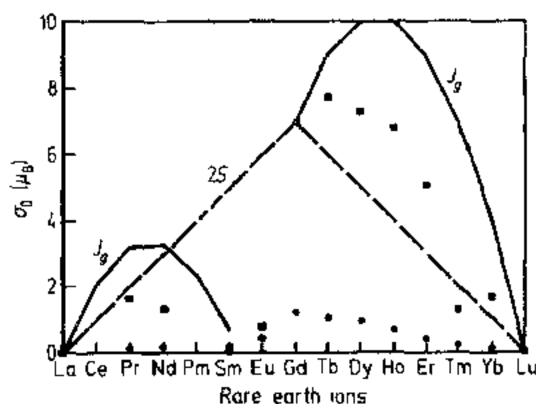


图 8-12 稀土磁矩的自旋(2S)和理论 J_g 的数值与外推到 0K(■)和 298K 测量值(●)的比较(Geller 等,1965a)

铁离子间的相互作用

分子场系数 n_{ij}与相应的交换积分 J_{ij}成正比,它描述磁离子间沿 Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+} 所进行的超交换作用;它们具有下述关系(Guillot 和 Le Gall,1977)

$$
\begin{aligned}
J_{aa} &= 4.668 \times 10^{-1} n_{aa} \\
J_{dd} &= 14.055 \times 10^{-1} n_{dd} \\
J_{ad} &= 9.333 \times 10^{-1} n_{ad}
\end{aligned}
\tag{8-42}
$$

其中 J_{ij}和 n_{ij}分别为 cm^{-1}和 $T\mu_B^{-1}$(相应于原型 $Y_3Fe_5O_{12}$材料的两个化学式的次晶格的磁化强度)。

曾采用过多种尝试来确定铁石榴石化合物系列中的交换参数,可从常规磁测量,即磁化强度和磁化率、比热、中子弹性散射和 NMR,也可从 Mössbauer 效应,并依据分子场理论或自旋波理论导出 J_{ij}和 n_{ij}。从这两种模型导出的结果,通过劲度系数 D 和 Landau-Lifshitz 交换常数 A 间的关系作了比较[对这个理论的描述已由 Harrison 等人,(1965)作了综述]:

$$
\hbar\omega_k = Dk^2 = \left(\frac{a^3 A}{4S}\right)k^2 = \frac{5}{16}(5J_{ad} - 8J_{aa} - 3J_{dd})a^2k^2 \tag{8-43}
$$

其中 a 表示晶格常数,对 YIG 它等于 12.376Å,S 是自旋数,它等于 5/2,ω_k 是波矢为 k 的自旋波频率,$\hbar$ 是 Planck 常数除以 2π。Harris 和 Meyer(1962)对分子场理论和自旋波理论给出的比热作了理论概述。

虽然 M_a,M_d 和 M_{YIG}的大多数的数值从不同实验方法得到,如 Anderson(1964)磁化强度的测量,Gonano(1967)等人的 NMR 研究,但它们都彼此符合,而根据理论(分子场或自旋波)拟合得到的 J_{ij}的数值却不同(表 8-4a)。从自旋波得到的 J_{ij}的值总是导致高于 560K 的 Néel 温度。

表 8-4a YIG:根据分子场或自旋波模型,从磁的和 NMR 的实验导出的微观交换参数 J_{ij}

[磁化强度 $M(T)$;磁化率 $\chi(T)$]

	Measurement techniques	Exchange parameters			Constants calculated from J_{ij}		
		J_{ad} (cm^{-1})	J_{dd} (cm^{-1})	J_{aa} (cm^{-1})	T_N (K)	D (cm^{-1})	A (10^{-8}erg cm^{-1})
Molecular field model	Theory	13.6	0	0	560	21.3	34.3
	$M(T)$,$\chi(T)$	25.36	11.86	8.45	560	7.4	11.8
	$M(T)$,$\chi(T)$	24.3	10.4	5.7	>600	14	22.4
	$\chi(T)$	25.2	10.3	6.1	610	14.5	23
Spin-wave model	$\chi(T)$	24.3	0	0	>900	36.2	58
	NMR	22.4	2.3	<0.3	>900	31.7	52
	$M(T)$of $Y_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$	23	1.39	1	900	51.6	32.1

还需要指出的是,铁磁共振(FMR)、Brilouin 光散射和比热测量都能用来直接测量劲度系数 D。虽然在 YIG 中所观测到的 D 和 A 显示出大的变化(表 8-4b),但它们可与从 J_{ij}算出的数值对比(表 8-4a):其一致性明显很差。Anderson(1964)假定了次晶格内的互作用 J_{aa}和 J_{dd}可为零或不为零,在前一种情况下($J_{ad}=13.6\text{cm}^{-1}$,$J_{aa}=J_{dd}=0$),推荐的两组 J_{ij}值给出了宏观常数 D 和 Néel 温度的合理量级。在不同的铁石榴石中观测到这一情况,通常分子场理论导出的交换积分比用自旋波理论导出的结果要小。

表 8-4b 从比热和基于自旋波理论的铁磁共振实验得到的色散常数(即劲度系数)D 和计算的 A 值

Experiment	D(cm^{-1})	A(10^{-8}erg · cm^{-1})
Specific heat measurements	16.8	27
	20.7	33
	27.3	44
	26.7	43
	27.9	45
Ferrimagnetic resonance	32.6	53
	31.6	52
	28.6	46

最后值得指出的是,基于声磁子和光磁子之间的相互作用,可以很好地解释 YIG 的自旋劲度系数及其与温度的关系(见 Srivastava and Aiyar,1987)。

· p. 23 ·

稀土离子间的相互作用

n_{cc}表示稀土离子间相互作用的分子场系数,只有少数几个工作考虑到它。前面曾提到,n_{cc}可从顺磁居里温度 θ_p 导出,但要指出的是,很难获得高度精确的 θ_p 值。Pauthenet (1958)认为,c-c 交换作用的数量级很小,在绝大多数情况可忽略(Dionne,1971)。然而,为

从精确的磁化强度测量导出磁化率与温度的关系，这种测量是对单晶在高连续磁场中进行的。所得到的 θ_p 值与 Pauthenet 所得到的很不相同[参看 Guillot 等人所给的参考文献(1981 b)]。Guillot 等人证明，如果考虑到顺磁居里温度中不包含晶场的贡献(如 Néel 理论所假定的)，稀土-稀土相互作用就被低估了[在铒铁石榴石(ErIG)中 $J_{cc}=0.8K$]。

铁离子和稀土离子间的相互作用

铁和稀土离子间的相互作用一般在下述假定情况下确定，即 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的分子场系数 n_{aa}，n_{dd} 和 n_{ad} 都同样适合于所有其他铁石榴石材料(对所有相同 T_N 的 RIG)。

平均分子场系数'n'

Pauthenet(1958)应用了 Néel 的模型，从 T_{comp} 处叠加在铁离子的亚铁磁性的磁化率来直接计算平均分子场系数 n[见方程(8-39)]。为了要使 n 和交换积分相联系，把交换场看成只作用在自旋磁矩上，而外磁场作用在自旋和轨道磁矩上(Néel 等，1964)。因此，外磁场的影响，使交换场大为增强，对重稀土可达 $g_c[2(g_c-1)]$ 倍。Caspari 等人(1964)证明了对所有研究过的铁石榴石，作用在稀土离子上的交换场有不大于 25%的变化；这一结论在表 8-5 作了说明，其单位是 $\mu_B(H_{exch}(T=0)/k)$。例如，在 100K 时作用在 Gd^{3+} 上的分子场大约为 37T，它约为作用在铁离子上的分子场的 1/10。

表 8-5　由 Caspari 等人(1964)提出的几种稀土离子的交换参数 $\mu_B H_{exch}(T=0)/k$(用 K)

	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
From data at room temp	25	23	22	21	19	19	20
From data at compensation temp	25	20	22	16	16	14	—

• p. 24 •

超交换作用随磁离子间距的增加而减小，不同类型的实验测量证实了这一理论结果(Néel，1952)。T_N 以上，从顺磁磁化率的温度关系导出的 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的居里常数要比"自由离子"的高出 12%(在尖晶石铁氧体系统也发现类似情况)。这一矛盾是由于热膨胀对磁互作用的影响，并伴随着分子场系数随温度线性下降[见方程(8-38)]。

T_N 以下，M_{YIG}/M_C 表现了明显的非线性的温度关系，也认为是分子场系统的温度关系所致(Guillot 等，1978)。压力对 T_{comp} 的作用的研究可给出对交换作用和离子间距的关系的进一步证据。Bloch 等人(1967)首先对钆石榴石(GdIG)做了实验，近来对 TbIG，DyIG 和 HoIG 又重复做了实验，这次使压力增加了一倍(到 1.5GPa)(Budkowski 等，1989)，在两种情况下 ΔT_{comp} 都是正的。

分子场系数 n_{ac}，n_{dc} 和 n_{cc}

对 $Gd_3Fe_5O_{12}$，Anderson(1965)用 NMR 测量得到的次晶格磁化强度的温度关系，来确定 3-次晶格的解，其中将六个分子场系数作为变量，而不再作任何假设。需要指出的是，不同系数的大小，至少在定性上，与下面两人决定的一致：Pauthenet(1958)对 YIG 得到的交换参数的数值，Aléonard(1960)用 Néel 温度以上的顺磁磁化率所定的数值(Aléonard，1960)。得到 c-d 的互作用比 c-a 的互作用约大 15 倍。

Geller 和 Gilleo(1957)首先指出，稀土离子主要与四面体(d)铁离子耦合。进一步研究都得到了类似的结论，包括 Gd-Y 混合石榴石的分子场分析，以及在 Eu 铁石榴石(EuIG)和 Tm 铁石榴石(TmIG)中用共振测量决定的磁性(Geller 等，1965b；Le Craw 等，

1965;Schieber 等,1966)。

Dionne 通过检查大块磁化强度的温度关系的计算和实验结果,也确定了一些 RIGs (Y,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb)的分子场系数(Dionne,1970,1971,1976)。系数 n_{aa},n_{dd}和 n_{ad} 的取值和由 $Y_3Fe_5O_{12}$所取的值相同,但 n_{cc}被忽略不计。为计入 c 次晶格磁矩倾斜,Dionne 提出了下述新的作法:斜角 φ 由 $J_c'=J_c\cos\varphi$关系来定义,其中 J_c' 表示有效角动量,它严格地适合 $T=0$K 时的大块磁化强度。需要注意以下几点:(i)J_c' 要比自由离子的值小;(ii)自旋倾斜使 c 次晶格中磁化强度有相当的降低;(iii)仅在 Gd^{3+}(S-态离子)的情况 J_c' 等于 J_c。

表 8-6 给出了 J_c',n_{ac}和 n_{dc}的值,Aléonard(1960)报道的一组参数也一起给出。从图 8-13可检验出其值是合适的。为了比较,在表 8-6 的最后两行也给出了 Brandle 和 Blank (1976)没有考虑磁矩倾斜情况的系数,其 n_{ij}数值要比 Aléonard 的小些,因为 m_c 数值高些。

表 8-6 稀土铁石榴石的分子场系数(Dionne,1976)

c-site ion	g_c	J_c	J_c'	ϕ (deg)	n_{aa} (mol/cm³)	n_{ad} (mol/cm³)	n_{ac}[a] (mol/cm³)	n_{cd}[a] (mol/cm³)	n_{ac}[b] (mol/cm³)	n_{cd}[b] (mol/cm³)
Gd^{3+}	2	3.5	3.50	0	−3.44	6.0	−1.2	3.4	—	—
Tb^{3+}	3/2	6	4.60	40	−4.5	6.5	−4.4	4.6	−1.80	3.40
Dy^{3+}	4/3	7.5	5.30	45	−5.2	6.0	−3.2	3.6	−3.35	3.95
Ho^{3+}	5/4	8	4.98	51.5	−1.5	4.0	−4.0	2.4	−0.75	1.50
Er^{3+}	6/5	7.5	4.62	52	−0.5	2.2	−0.6	1.0	−0.75	1.25
Yb^{3+}	8/7	3.5	1.49	64.8	−6.0	8.0	−1.0	8.8	−1.70	2.00

[a]Data derived from paramagnetic susceptibility(Aléonard,1960);[b]values reported by Brandle and Blank (1976).

• p. 25 •

在结论中应特别指出的是,总结表 8-5 和 8-6 中两组系数之一,对所有已经研究过的铁石榴石,都可以给出正确的 Néel 温度和抵消温度(以及如果可能的其他温度)。

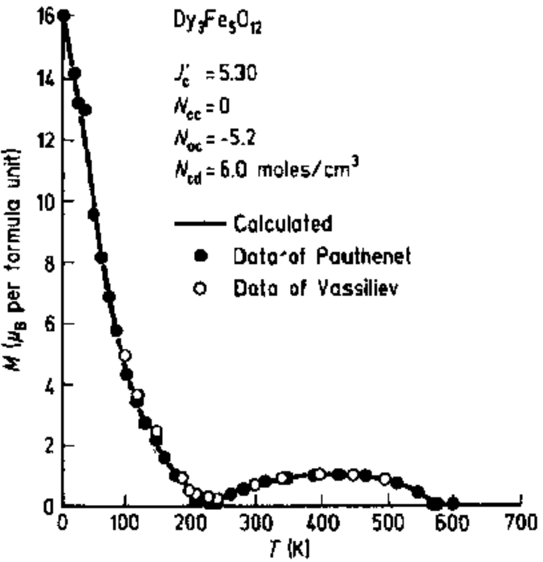


图 8-13 DyIG 的自发磁化强度随温度的变化关系[Pauthenet(1958)和 Vassiliev(1961a,b)]

8.2.2.3 交换作用的各向异性

含有强轨道贡献的磁离子间的交换耦合可以是强各向异性的。然而,除了 Levy (1964,1969)用过唯象的理论外,还没有这方面的微观理论。引入张量 **G**,其张量元可从镱铁石榴石(YbIG)(Wickersheim 和 White,1962),ErIG(Orlich and Hüfner,1969,1970),和 EuIG(Atzmony 等,1969)决定。必须指出的是,所有这些决定只能看成是对这一问题的尝试,而还有一些方面尚未

解决。然而,必须引入交换各向异性来解释一些低温性质,如光吸收谱、磁致伸缩、稀土磁矩倾斜和高各向异性。

8.2.3 顺磁石榴石

8.2.3.1 引言

研究具有通式 $R_3Ga_5O_{12}$ 或 $R_3Al_5O_{12}$ 的镓和铝石榴石是因为它们和亚铁磁石榴石 $R_3Fe_5O_{12}$ 密切相联系。它们提供了研究晶场效应和耦合参数 J_{ca} 的机会,此参数在与 RIGs 的其他参数比较时常被忽略(见 Gilleo,1980)。

• p. 26 •

抛开大量的文献,如果把讨论限制在专门的实验上,即单对石榴石用比热(Onn 等,1967)或磁化率测量(Schieber 和 Holmes,1965;Cooke 等,1967),或是对少量离子替代的石榴石基质进行的顺磁共振(Belorizky 和 Ayant,1963)和光吸收的研究(Svare 和 Seidel,1963;Néel 等,1964),则可以得到一个有关一般性能的相当正确的概览。这些参考文献有些旧了,但是,我们相信它们在开始是重要的。近期的参考文献将在下面给出。

8.2.3.2 石榴石中的晶场

在本章开始就给出了自由-离子模型的基态多重线的描述。然而,RE^{3+} 受到的晶体势是依赖于它自身的环境。晶场(CF)是作为 $4f^n$ 自由-离子态的微扰来处理的。D_2 对称(即十二面体)的 Hamiltonian:

$$\mathscr{H} = \sum_{k,q,i} B_{kq}(C_q^{-k}(i) + C_q^k(i)) - g_J \mu_B H_0 J$$

$$\text{对 } k = 2,4,6;\ q = 0,2,4,6; q \leqslant k \tag{8-44}$$

其中 B_{kq} 叫做晶场参数。

按照 Hutchings 和 Wolf(1964)早期的工作,对光谱实验中观察到的晶场能级转变进行拟合(Pearson 和 Hermann,1969;Nekvasil,1974;1978),可得到九个晶场参数的集合。在大多数情况下,对一个"Kramers 离子"(4f 电子是偶数)会观测到(1/2)(2J+1)个能级。对其他离子,简并解除,而有(2J+1)个分量。要指出的是,晶场能级的 g 因子由 Zeeman 效应测量决定,发现 g 值总是各向异性(Morrison 和 Leavitt,1982)。

晶场引起各向异性的例子是在研究 $Tb_3Ga_5O_{12}$ 的步进式磁化曲线得到的(Guillot 等,1985),本征值强烈依赖 H_0 的大小和方向。在图 8-14a 中我们示出六个最低能级与磁场的关系,其方向沿着局域 D_2 对称轴,并平行于[110]。对每一个等温磁化曲线,在 10T 范围观测到一个突变(见图 8-14b),它来源于能级的邻近-交叉(在磁场不分裂的赝双能级的基态被上面能级所交叉)。发现弯曲处的磁场与参数 B_{20} 有线性关系。还分别沿[110]和[111]方向在 20T 和 27.5T 预测到类似情况。

• p. 27 •

8.2.3.3 磁化强度测量

在 2—20K 的温度范围,用脉冲强磁场,对不同镓石榴石的磁化强度的测量说明了晶场效应对磁性有强烈的影响(Néel 等,1964)。约化磁化强度与 H/T 关系(图 8-15)显示出

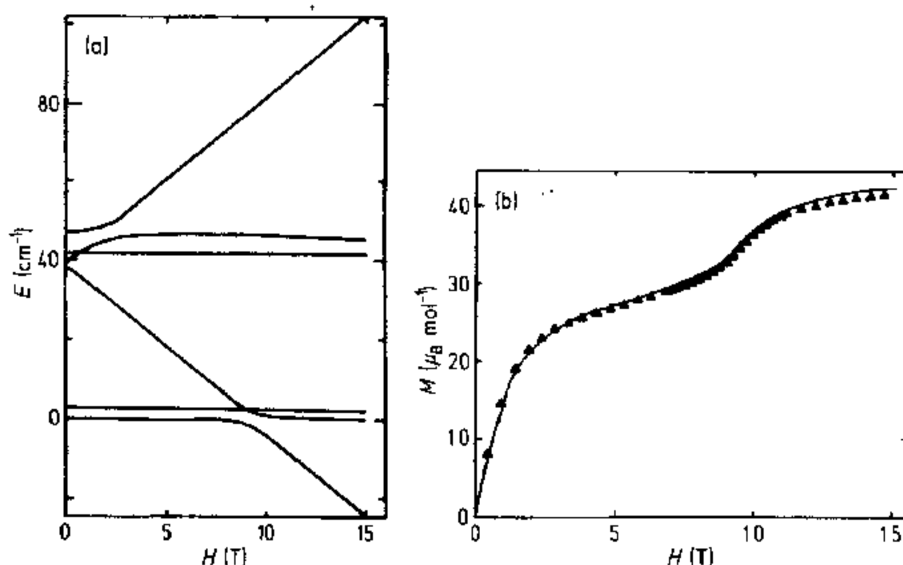


图 8-14 $Tb_3Ga_5O_{12}$:(a)六个最低能级与平行[110]方向的外磁场 **H** 的计算关系;(b)在相同方向的外磁场的实验(▲)和计算(—)的磁化曲线(Guillot 等,1985)

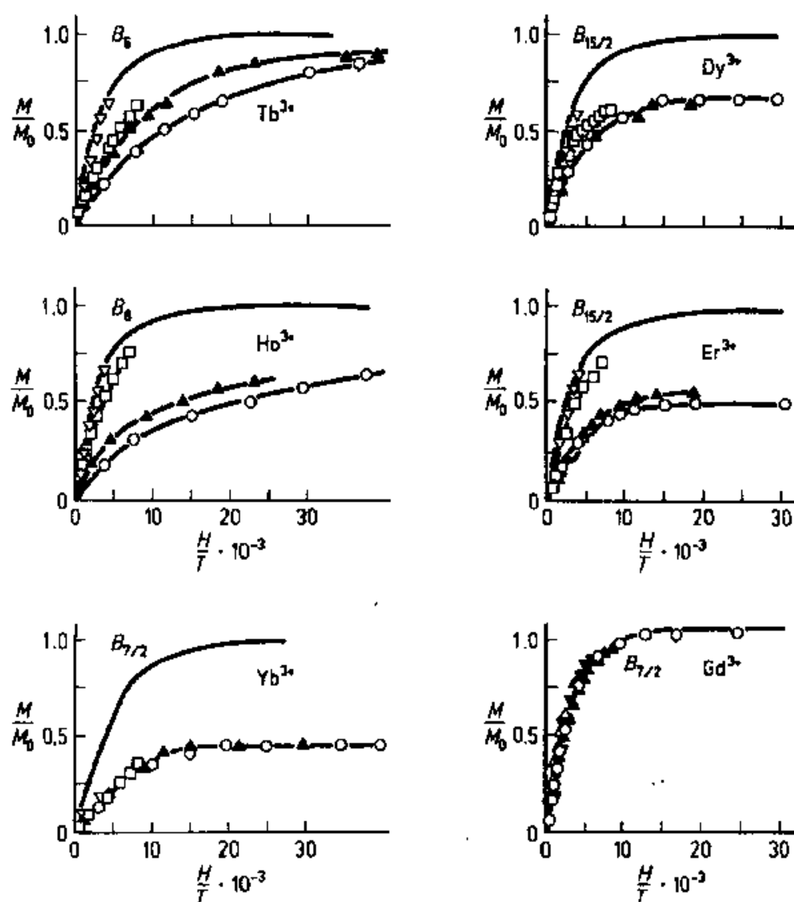


图 8-15 一些稀土镓石榴石的比磁化强度随 H/T 的变化,以及相应的 Brillouin 函数(Néel 等,1964;Guillot 和 Pauthenet,1967)

三种类型特性。对 Ga^{3+} 离子(基态 ^8S)实验结果遵从 Brillouin 函数,晶场效应不改变磁性。对镱的情况,基态 $^2F_{7/2}$ 分裂成两个双态和一个四重态,但作为基态的双态与上面的能级分离较大($\sim570cm^{-1}$),磁化强度很好地遵从 H/T 关系,并具有不同形状的 Brillouin 曲线。饱和磁化强度从 $4\mu_B$ 降到 $1.7\mu_B$。最后,如考虑其他离子,激发态晶场和基态之间的能隙很小,温度的效应变得非常重要。为了说明镱镓石榴石(YbGaG)和铒镓石榴石(ErGAG)的宏观性质(例如磁化率、光吸收谱和高场磁性),计入非对称晶场后,进行了更复杂的理论计算,在 Néel(1964)的论文中可找到相关的文献。

8.2.3.4 较高多重线的贡献

没有理由去限制晶场对基态 J 多重线的干扰;当热能是多重线裂距的量级时,所有的激发态能级都必须计入。这些相应的贡献对了解 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的磁性是绝对必要的(Van Vleck,1947)。为了要说明铕镓石榴石(EuGaG)的光和磁的性质,作为一个例子,考虑到混合 J(注意,基态波函数具有 671 个 $|SLJm_J\rangle$ 元),分析了多重基态 $^7F_J(J=0;6)$ 的晶场分裂。发现磁化率的温度关系在 2—600K 温度范围拟合得很好(Jayasankar 等,1986)。

• p. 28 •

8.2.3.5 低温磁有序

应用不同的技术,如磁化率、ESR 和极低温下的比热测量,对许多顺磁稀土石榴石进行了研究。考虑在含有偶极互作用的 Hamiltonian 中加上各向同性和各同异性的交换作用后,低温的磁有序就可以确定了(Capel,1965;Capel 等,1966)。理论预言了三种可能的自旋排列,即 A 和 B 型是反铁磁的,C 是亚铁磁的。重要的实验结果都汇总在表 8-7 和表 8-8 中了,这里仅需要注意几个特点。

表 8-7 几个 Ga 和 Al 石榴石的转变温度

Garnet	T^a(K)	T_N^b(K)	T_N^c(K)
NdGaG	0.514	0.516	
SmGaG	0.96	0.967	
ErGaG	0.786	0.79	
TbAlG	1.35		1.35
DyGaG	0.373	0.36	
DyAlG		2.54	2.49
HoAlG			0.85
YbGaG	0.054		

a From the maximum of the specific heat; b from the plot of ln (C_{mag}) or C_{mag} versus ln $(T-T_N)/T_N$; c from abrupt fall of $\chi(T)$ or maximum of $[\delta(\chi T)]\delta T$.

在铒镓石榴石(ErGaG)、钐镓石榴石(SmGaG)和钕镓石榴石(NdGaG)中偶极互作用要比交换互作用小。发现磁性很近似于 $S=1/2$ 的 Heisenberg-型体系,J_{cc} 为 0.3—0.5K。对钆镓石榴石(GdGaG),起初采用了立方晶场劈裂,借助于 Schottky 反常来解释比热极大值的形状,虽然 $^8S\to{}^6P$ 混合可能起重要作用,但仍然不能完全理解这些大劈裂。

• p. 29 •

表 8-8　几个 Ga 和 Al 石榴石的顺磁磁化率,实验常数适合方程 $\chi=C/(T-\theta_p)+\alpha$

Garnet	C^a	θ_p(K)	α^a	Temperature range(K)
PrGaG	1.56			Room temp.
NdGaG	1.04			Low temp.
	1.64			Room temp.
	1.03		0.11×10^{-2}	180－300
GdGaG	7.82	－2.3		5－20
GdAlG	7.82	3		5－20
DyGaG	7.55	－0.05	0.14	4－2
	6.6	－0.12	0.4	2－5
ErGaG	8.85		0.72×10^{-2}	＞70
YbGaG	1.10	－0.045	0.36×10^{-2}	1－5
YbAlG	1.111	－0.139	0.36×10^{-2}	1－20

[a] Per mole of the rare-earth ion.

镝和铒石榴石材料的离子磁性与镓和铝化合物的很不相同就是明显例子。表 8-9 中报道的测量的 g 值证实,对它们的磁性不可能期望有任何相似性。再者,g 因子有很大的各向异性是为了对 Ising 体系给出很好的近似。

表 8-9　几个石榴石的 g 张量的各向异性(z 轴平行于单胞的某一立体边;x 轴与某一立方轴成 45°)

	Host lattice[a]	g_x	g_y	g_z
$Er_3Ga_5O_{12}$	(Lu)	3.18	3.18	12.62
	(Y)	4.69	4.03	10.73
$Er_3Al_5O_{12}$	(Lu)	6.93	4.12	8.43
	(Y)	7.75	3.71	7.35
$Dy_3Al_5O_{12}$	(Lu)	2.29	0.91	16.6
	(Y)	0.73	0.40	18.2
$Dy_3Ga_5O_{12}$	(Lu)	13.45	0.57	3.41
	(Y)	11.07	1.07	7.85
$Dy_3Ga_5O_{12}$	(Lu)	10.72	1.54	8.52

[a] The erbium and dysprosium ions were diluted in host lattice of lutetium gallium (or aluminium) garnet (Lu) and yttrium gallium (or aluminium) garnet (Y).

Wolf(1965)讨论了 $Dy_3Al_5O_{12}$磁各向异性和磁相图。后来 Filippi(1971)和 Filippi 等人(1977)对 $Dy_3Ga_5O_{12}$体系的性质给出了详细的分析。结果指出,在低温下存在两个磁有序相。当温度降低,先出现一相当强的短程序,接着在 Capel(1965)预言铁磁结构的温度附近有序,最后,在很低温度(0.373K)发展为长程序。对 YbGaG 得到了类似的特性,它在 0.054K 具有 λ-型转变。从比热测量得到的这些性质(见图 8-16)还不能用分子场理论解释。纯三维偶极互作用是否能生成亚铁磁序的问题仍需要讨论解决(Filippi 等,1981)。

• p. 30 •

各种同晶型的石榴石中 Pr^{3+}离子的物理性质的研究,显示出某些相当不寻常的特性。镨镓石榴石(PrGaG)的比热在低温下(10 到 30K)示出一倍的 Schottky-型反常,它可解释为晶场劈裂所致。用能级的 Gaussian 分布得到最佳的拟合,表明这些能级并不清晰

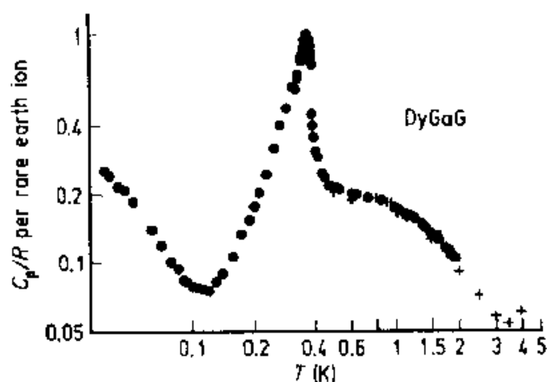


图 8-16　$Dy_3Ga_5O_{12}$：比热与温度的关系（Filippi 等，1977）。R 是气体常数

明确（Goshorn 等，1977）。进一步的研究揭示出其他不寻常的特性，例如附加的峰，对能级结构相的拟合较差。在 Pr^{3+} $Y_3Ga_5O_{12}$ 体系的情况中，观察到两个显著的稀土晶体学位置，但还没有对这个二级晶位的真实性质提供可能的解释（Antic-Fidancev 等，1989）。

8.2.3.6　结论

在一些用不同技术研究 Landég 因子各向异性的讨论已在文章中作了报道，尽管它们有明显的重要性，但我们不在此作进一步讨论。上面所给的参考文献包含了有关的主要数据，为了解详情，请有兴趣的读者参看原著。

钇离子被镧离子部分（或全部）替代的石榴石可用于大功率、固态激光基质材料，这是由于它具有很好的物理化学和光谱性质。因为具有光学的各向同性，它们能接受三价的 4f 和 3d 离子，研究最多的材料是 Y^{3+} 离子部分被 RE^{3+} 离子替代的钇铝石榴石（YAG）（Jayasankar 等，1986）。关于这些石榴石材料性质的进一步信息，及作为激光晶体应用的综述可在 Pressley 的书中（1971）找到。

在已给出的材料中，一个重要的矛盾是，不同的作者所得到的晶场参数的值，特别是二阶和六阶参数的符号经常不同，是因为把 Stark 能级数目用于拟合过程。较高的能级受到 J 混合效应的干扰比基态能级要多（参看 Jayasankar 等，1987）。当然，不可能从拟合的本质来判断晶场参数是否含有共价的贡献。为努力改进计算能量与实验能量的匹配，曾提出了包含唯象的自旋-相关晶体场项（Yeung 和 Newman，1986）。

• p. 31 •

8.3　石榴石的磁各向异性

8.3.1　引言

Nielsen 和 Dearborn（1958）第一个描述了单晶的产生，随之 Dillon 和 Nielson（1960）首先对之进行了研究，立即就观测到亚铁磁体 RIGs 中的各向异性磁性，稍后，Pearson（1962）发现，含有 Tb，Ho，Dy，Sm，Yb 和 Er 离子的石榴石，在低于 80K 具有高各向异性，相应的[111]，[100]和[110]方向在本质上可表述为“易”、“难”和“中间”。

在低温时发现情况更为复杂，由于 RE^{3+} 离子对晶场非常敏感，在掺杂晶体中其变化来自 RE^{3+} 被 Y 离子的替代（这对 Sm，Yb 和 Er 特别正确）。这样，易方向变得不能明确定义。在低温 20—40K 范围对 ErIG，[100]是易方向，[110]是难方向。对于钐铁石榴石（SmIG），在 80K 以下认为[110]是易方向（Harrison 等，1965）。

现在，这些早期实验的普遍正确性可能受到质疑。带着这一想法，下面我们将试图描

述单个的石榴石和它们各自的磁各向异性。

对绝缘体已经证明,磁矩是局域于单离子上的,在没有任何互作用时,它的量子态可用 Russell-Saunders 理论描述(见 8.1 节)。因此,采用"单离子"模型是合理的,磁晶各向异性分别来自晶场、自旋轨道和交换作用的效应对单个磁离子的作用。

(i)用这个"单离子"模型,所计算的尖晶石铁氧体中的各向异性也很合理(Wolf,1957;Folen 和 Rado,1958)。然而,在稀土离子中,晶场效应比过渡金属的弱很多,但自旋-轨道耦合却强些(Yosida 和 Tachiki,1957)。

(ii)晶场势可由九个参数 B_{kq}的数值决定(见 8.2.3.2 节),该数值可从同晶型的顺磁石榴石得到的数据外插得出。

(iii)当考虑交换项后会遇到较大的困难,对所需的十个参数的可用性没有合理的估计,这一情况造成理论分析的困难。

作为一级近似,把两个近邻离子自旋耦合起来的交换作用看成是各向同性的,并看成是主要由四面体铁离子近邻的交换场产生的。在此情况,各向异性是由磁离子的电子云和所有离子的电场之间的静电作用产生的,要注意的是,晶格的对称性会影响晶场的性质。此外:

(i)磁偶极互作用导致非常小的各向异性,下面将不讨论。

(ii)一般计算的方法如下:首先计算单个离子的最低能级,其次,采用对非等价位置上固定离子的单独贡献求和,以决定自由能和晶体的各向异性。

• p. 32 •

8.3.2 实验方法

有三种主要类型的实验技术用来确定各向异性常数,其重要的特性在此作简短讨论。共振技术包括线宽、g 值和各向异性的微波的研究。然而,石榴石的共振线宽在低温增加很快,在 200K 以下此法不能用。Dillon 和 Nielsen(1960)用微波共振技术证实,在 4.2K 少量的稀土掺杂就对各向异性场产生非常大的影响。虽然能量和角动量损失的复杂问题不能解决,但共振技术对各向异性研究不失为强有力的方法(Aubert,1980)。

转矩测量对各向异性研究提供了最合适的方法(Aubert,1980)。然而,必须满足几个严格的条件,即样品必须是球形,直径为 6mm 到≈9mm。还有,外磁场强度要使样品成单畴,对重稀土石榴石在液氦温度,发现所需磁场值要≈50T。

各向异性特征也可以从测量不同方向的静态磁化曲线来获得。然而,如果参考态没有很细心地定义,这个方法可能不大可靠。例如,Aubert(1980)指出,由于在低磁场的不可逆性,退磁态并不是好的参考态。因此,文献中很少出现石榴石的各向异性的静态测量。

8.3.3 宏观描述

8.3.3.1 普遍方程

在石榴石中,用较低阶的展开式,可将立方材料的各向异性能经典地表示为

$$E_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \tag{8-45}$$

其中 α_i 是矢量 $\boldsymbol{M}$ 对于四重立方轴的方向余弦。在此理论中,最重要的物理参数是能量,当磁化强度处在不同的较高对称方向时,体系具有不同的能量。确实,这些比各向异性本身

更重要。

为了正确地描述磁各向异性，必须定义 E_a' 函数如下：

$$E_a'/(T,H) = E_a - \mu_0 M\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{u} \tag{8-46}$$

E_a 表示各向异性能，$\boldsymbol{u}$ 是宏观磁化强度方向的单位矢量(假定为单畴结构)，$\boldsymbol{H}$ 为内场的矢量(由外场和退磁场之差给出)。等温磁化强度由下式给出：

$$M = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\delta E_a'}{\delta H}\right)_{T,u} \tag{8-47}$$

• p. 33 •

对称方向容易确定，因为它们对应于测量的磁转矩为零；E_a' 在两个对称轴之间的变化为 $\Delta E_a'$。另外，磁化强度变量 ΔM 可直接从磁测量计算出。这儿值得注意的是，Aubert (1980)曾用这个模型成功地确定了纯镍晶体的各向异性的温度关系。

8.3.3.2 钇铁石榴石

Fe^{3+} 离子的多重基态 $S_{5/2}$ 并不直接受晶场效应的干扰，但多重激发态会受干扰。它们在基态的弱混合产生各向异性。这一解释是由 Yosida 和 Tachiki(1957)和 Wolf(1957)建立的，他们用了含有六参数的自旋 Hamiltonian。然而，Aubert(1980)发现，如果采用简单的分子场理论的话，这个模型不能适合更精确的实验结果。要指出的是，单晶的各向异性很小，并具有非预期的温度关系(看图 8-17)。为了能解释 ΔE_a 和 ΔM 两者的数据，引入了有效场概念，即刚刚低于 T_N，这些场开始降低，特性像分子场，但后来很意外，它们显示极大，最后在很低温度趋于零。这一分析使我们了解到 YIG 的各向异性，也揭示了分子场模型的局限性，它仅定性地符合磁化强度数据的温度关系(Aubert，1980)。

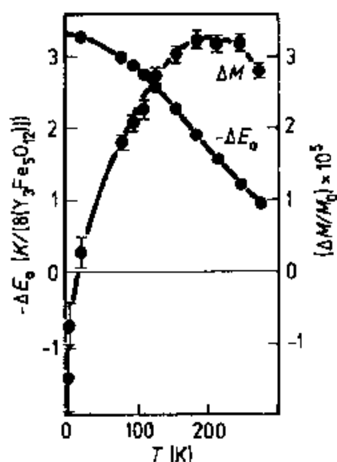


图 8-17 YIG 的[111]和[100]之间的各向异性能和磁化强度各向异性随温度的变化。对 $8(Y_3Fe_5O_{12})$ 分子式来说，ΔE_a 必须除以 27 才能得到正确的 K 值(Aubert，1980)

8.3.3.3 稀土铁石榴石的各向异性常数

钇、钆和镱铁石榴石

图 8-18 示出用共振和静态转矩测量的各向异性常数与温度的关系(Pearson，1962)。这些结果的大部分被精确的实验技术证实：例如，Escudier(1973)报道的 YIG 的 K_1 和 K_2 的精确值。实验是在 80K 和 300K 对纯 RIGs 进行的。然而，因为在这些晶体中发展了很大的各向异性，测量是对掺有少量合适的稀土离子的 YIG 晶体做的。

对 YIG、GdIG 和 YbIG 情况，单离子各向异性模型给出了与实验结果合理的一致，重要的文章有 Yosida 和 Tachiki(1957)，Wolf(1957)和 Aubert(1980)。

• p. 34 •

• p. 35 •

铽和钬铁石榴石

Dillon 和 Nielsen(1960)测量了 TbIG 和 HoIG 的非常大的各向异性，但没有 g-张量各

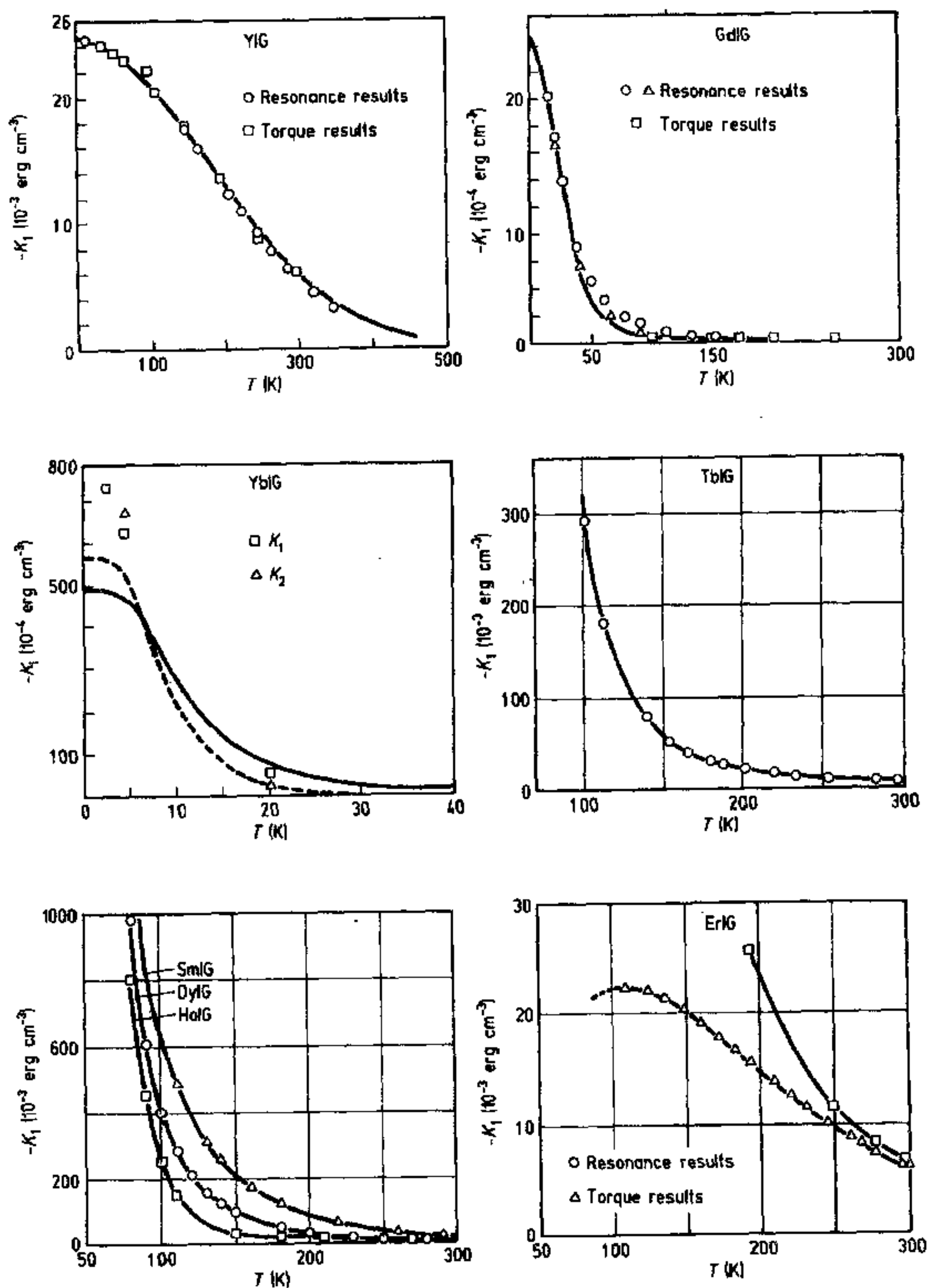


图 8-18 用共振和静态转矩技术确定的不同稀土铁石榴石各向异性常数实验值的温度关系(Pearson,1962)

向异性的可用数据。为了对各向异性进行精确的研究，测量需要在高静态磁场条件下进行。

对球形 HoIG 样品，在磁场可达 4.4T 和温度为 4.2K 下做了磁测量(Allain 等，1966)。实验条件是这样选择的，在(110)平面上任何晶体方向都能与外磁场平行。它精确地断定，磁化的方向沿着三重轴取向，[110]和[100]相应为中间和难方向(见图 8-19)(Guillot 等，1982b)。这一结论对中子衍射实验结果的正确解释很重要(见 8.5 节)。

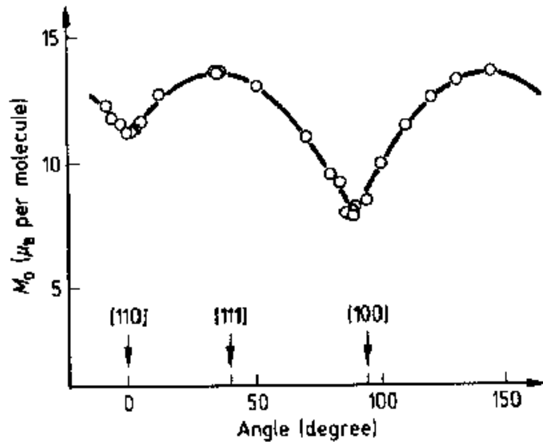


图 8-19 在 4.2K 和(110)面上的 HoIG 的自发磁化强度与[110]方向磁场之间的角度变化关系(Allain 等，1966)

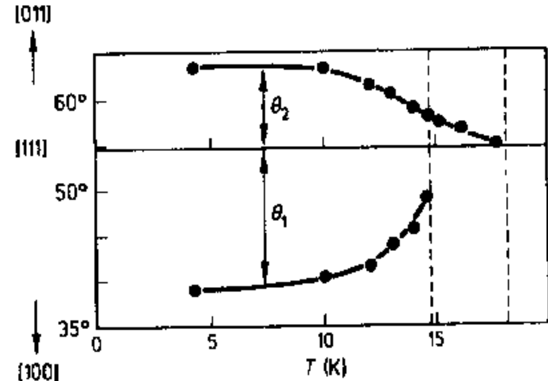


图 8-20 DyIG：转矩曲线趋于零的温度变化(Aubert 和 Michelutti，1983)。θ_1 和 θ_2 分别表示与[111]轴和外推到零的方向间的角度

镝铁石榴石

图 8-20 画出了温度从 80K 到 300K 间，K_1 的静态测量结果；这一情况中第一立方各向异性常数是负的，[111]为易磁化方向。专门设计的高场 Bitter 磁体(20T)的转矩仪，成功地使单晶的磁化强度达到了饱和。在低温转矩曲线上看到，从两边向[111]方向逼近时转矩为零。出现三个围绕[111]方向(高温为易化轴)的易轴说明，在 14K 左右在 DyIG 中易轴发生转变。再者，如图 8-20 所示，还存在一个外推为零的区域(Aubert 和 Michelutti，1983)。

这一研究清楚地显示出，14K 以下存在三个等价易轴，并表明，对 DyIG 来说，[111]方向并不是易磁化方向。然而，在 DyIG 的磁各向异性的微观分析和低温特性之间还没有建立起关系。

· p. 36 ·

8.3.4 自旋重取向转变

8.3.4.1 引言

在没有或有磁场时的磁晶各向异性与温度的复杂关系，引起了对磁化强度方向相对于晶体对称轴变化的广泛研究。应指出的是，这些变化是断续(一级转变)或连续的(二级转变)。

在单轴各向异性互作用情况(即六角钴、赤铁矿、稀土菱面-铁氧体)，人们研究了磁晶体的自旋重取向(SR)问题。

Belov(1975a)等人首先对立方铁磁体和亚铁磁体中自旋重取向给出了理论报道。他们确定了单畴态是一级转变。他还证明，当样品具有非均匀畴结构时，当这些转变的温度滞后被排除后，不同的磁相可能共存。

自旋重取向在不同的 RIGs 中发生，如 SmIG,ErIG,DyIG,钇-铽铁石榴石等，但一般 SR 转变温度的区间很窄，都小于 10K。作为一个例子，图 8-21 示出了 $Tb_{0.26}Y_{2.74}Fe_5O_{12}$ 单晶从[111]方向到[110]方向的自旋重取向，其转变温度在 135K-区间(Belov 等，1975a)。

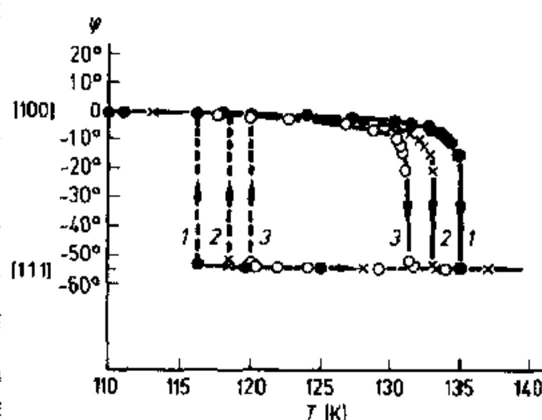


图 8-21 TaYIG：自由悬挂的单晶圆片的取向的温度变化曲线。实线和虚线相应为升温和降温过程。磁场强度：1：0.5T；2：1.0T；3：1.61T(Belov 等，1975a)

8.3.4.2 实验方法

为了确定 RIGs 磁相图，上面描述的实验方法显然可用。然而，为了完整性，需要提出的是，多畴态(即零场)SR 转变的证据，已从起始磁化强度和 Young 氏模量的测量，以及 NMR 谱或 Mössbauer 谱的研究间接得到了。相对转变温度对应于起始磁化率的极大，Young 氏模量的极小。Geller 和 Balestrino(1980a,b)从结构上考虑，对 Mössbauer 谱的研究中观测到的一组曲线作了详细讨论；为解释所得结果，需要详细分析。

对 NMR 测量要作若干注解。当围绕 Fe^{3+} 离子的对称性比立方低时，这个方法得到好的结果。为研究磁化强度的分布，最佳的解是记录八面体 Fe^{3+} 离子的谱；当磁化强度在(110)面转动时，谱线精确地显示出畴的磁化强度的平衡方向(见图 8-22 中 TbIG 的情况)。

· p. 37 ·

8.3.4.3 自旋重取向的微观描述

一个立方亚铁磁体(或铁磁体)可具有下述三种自旋重取向相转变：

$$\Phi\langle100\rangle \rightleftarrows \Phi\langle111\rangle \quad \Phi\langle111\rangle \rightleftarrows \Phi\langle110\rangle \quad \Phi\langle110\rangle \rightleftarrows \Phi\langle100\rangle \tag{8-48}$$

当磁晶各向异性的展开由方程(8-45)适当表示时(见 8.3.3.1 节)，这一结果适用于零场时的单畴晶体。

· p. 38 ·

这三个转变定义为

$$\begin{aligned} K_1 &= -\frac{1}{9}K_2, \quad K_1 \geqslant 0(\langle100\rangle \rightleftarrows \langle111\rangle) \\ K_1 &= -\frac{4}{9}K_2, \quad K_2 \leqslant 0(\langle111\rangle \rightleftarrows \langle110\rangle) \\ K_1 &= 0, \qquad\quad K_2 \geqslant 0(\langle110\rangle \rightleftarrows \langle100\rangle) \end{aligned} \tag{8-49}$$

应指出的是，所有 SR 相转变是一级性质，进而，在转变区中两相共存于亚稳状态中(即相 $\Phi\langle100\rangle$ 和 $\Phi\langle111\rangle$，以及相 $\Phi\langle111\rangle$ 和 $\Phi\langle110\rangle$)(Belov 等，1975a)。

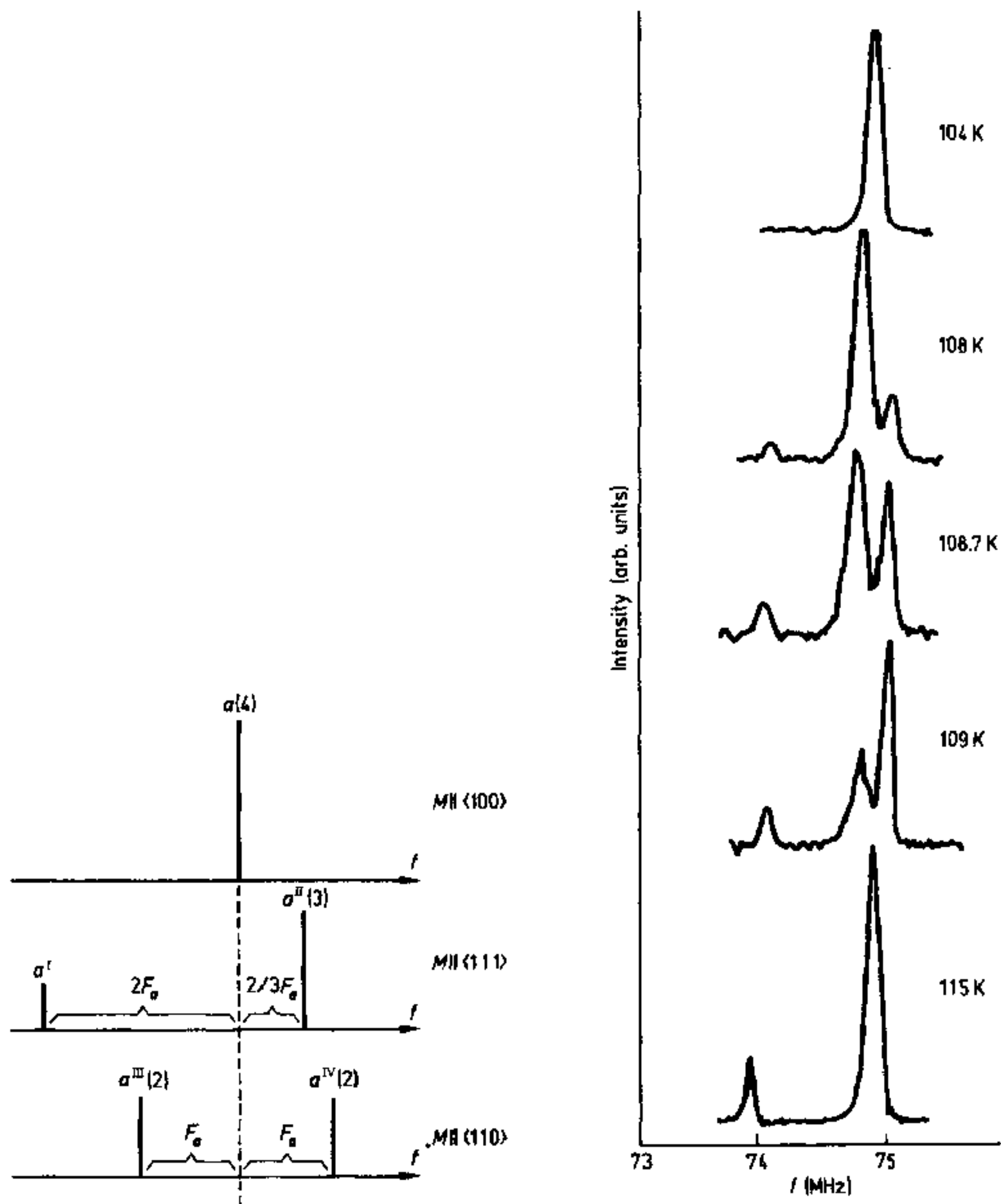


图 8-22　TbIG：八面体铁离子在转变温度附近的 NMR 谱(Borodin 等，1976a)。在理论的 NMR 谱上虚线表示共振频率的各向同性成分。线 a 和⟨100⟩相对应；a'和 a"与⟨111⟩相(或⟨110⟩相)有关；括弧内的数字表示相对强度

铽-钇混合铁石榴石

a) 单畴态

在 $Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$(x=0.10,0.26 或 0.50)系列中，各向异性常数的温度关系应能够解释 Φ⟨100⟩⇄Φ⟨111⟩的 SR 相转变。对应 $K_1/K_2=1/9$ 转变温度 T_{tr}，Φ⟨100⟩相(低温)和Φ⟨111⟩相(高温)分别在 $K_1/K_2=0$ 和 $K_1/K_2=1/3$ 失去其稳定性。最后显示出，理论结果与 Belov 等人(1975b)所观测到的一级滞后转变完全相符。

为获得样品的单畴结构，需要外磁场(至少 0.5T)使达到完全饱和。然而要指出的是，如考虑了各向异性常数的稳定关系，在无外磁场中的单畴晶体的理论模型仍然是可用的。最后可以认为，SR 主要是源于 K_1 的符号变化。在低温下，第一各向异性常数只由 Tb^{3+} 离子贡献，具有正号，在高温区，K_1 仅由铁离子提供，具有负号(Belov 和 Nikitin，1965；Belov 等，1979；Sokolov，1967)。

b) 多畴态

在无外场下，用 ^{57}Fe 的 NMR 谱研究了多畴样品中的转变特性。对铽-钇混合铁石榴石($x=0.1$)所得的结果示于图 8-22；它们对下述性质提供了证据(Borodin 等，1976a，b)。

77—106K：窄的单共振线，畴的磁化强度沿[100]轴。

106—111K：两条谱线叠加，表明 Φ⟨100⟩和 Φ⟨111⟩相共存。

111—200K：两条谱线的强度比为 1∶3，畴的磁化强度沿[111]轴。

在多畴态中的 SR 转变稳定的数值与 Belov 等人提出的单畴理论相图所得的值符合较好。然而，两个磁相共存的温区宽度与理论所述的相矛盾。这种差异的原因由 Borodin 等(1976a，b)作了讨论。

· p. 39 ·

铒铁石榴石

有相当一段时间，ErIG 中的磁晶各向异性的情况一直让人困惑。Harrison 等人(1965)指出，低于 40K，[100]和[110]方向分别为易和难方向，各向异性相对较弱，上述情况在 1.7T 磁场中降到 20K。40K 以上，沿[111]方向的磁测量发现，在 0.4T 磁场时就可达到饱和。Belyaeva 等人(1975)，以及 Orlich 和 Hüfner(1970)，在磁场加到 2.5T 时测量了光吸收谱，确认了低温下易方向沿[100]轴，并发现，在磁场大于 0.1T 时磁化强度能"转向"到[111]方向。这里假定了铒次晶格的磁化强度在 4.2K 和磁场直到 2.5T 时是常数。然而，这和 Geller 等人的结果(1965a，b)不一致，他们在 1.4—298K 温度范围对单晶小球作了磁测量，小球可在磁场中自由转动。在温度 1.4K 和直到 1.53T 磁场中，或在 4.2K 和高磁场中(7.8T)，都没有观测到石榴石的饱和。

起初在解释低温 Mössbauer 谱(Hüfner 等，1965)和 NMR 研究所得的结果时，假定易方向是[111]。后来，其他的研究指出，在无外磁场时，易方向是[100](Streever 和 Caplan，1970)。进而，当在外磁场中冷却时，[100]变成易方向，但当零场冷却时，直到 1.5K 磁化强度仍停在[111]方向。

Guillot 等(1981a)在 1.4—300K 和磁场加到 15T，对两个 ErIG 单晶沿三个立方晶体轴[100]，[111]和[110]进行了磁测量。这些测量结果给出，ErIG 石榴石在 50K 以下具有很高的各向异性(M 和 H 的等温关系曲线由图 8-23 给出)。如果易方向定义为具有自由转动的球和自由取向的球两者的某一个磁化曲线必须是全同的，则在 50K 以下[100]方向是确定的易方向。

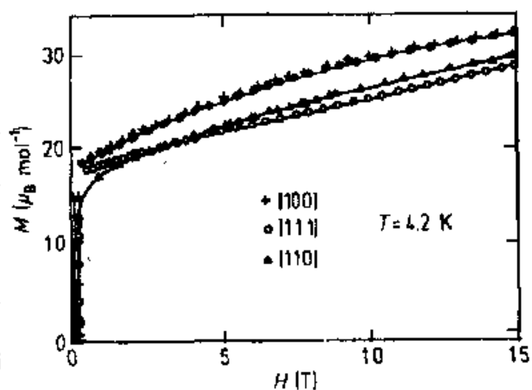


图 8-23 ErIG：三个磁场方向和一个自由转动样品(●)的磁化曲线(Guillot 等，1981a)

在假定孤立基态的情况，ErIG 的各向异性常数 $K_i(i=1,2)$ 由 K_i(Er)和 K_i(YIG)之和给出。K_i(Er)的值作为 **G** 和 **g** 张量元的函数计算出来，其中 **G** 和 **g** 分别是交换和晶场各向异性张量(表 8-10)。值得指出的是，K_i(Er)的值与温度有很强的关系，K_i(YIG)则相反，80K 以下与温度基本无关(Escudier，1973)。此外，K_1(Er)和 K_2(Er)在低温下数量级相同，但实际上这些数值要比相应的 K_1(YIG)的大三到五个量级，如图 8-24 所示。例如在 4.2K 计算的数值：$K_1(\mathrm{Er})=6\times10^8\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}$，$K_2(\mathrm{Er})=-8.3\times10^8\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}$，而 K_1(YIG)和 K_2(YIG)才分别为 $-2.69\times10^3\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}$ 和 $1.175\times10^2\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-3}$。注意到 K_2(ErIG)比 K_1(ErIG)大 −9 倍，可认为[100]是易方向。大约在 60K，K_1(Er)和 K_2(YIG)贡献相反，互相抵消，石榴石的各向异性变得非常弱，然而在 60K 以上，Er 的两个贡献随温度上升而下降很快，K_1(YIG)基本不随温度变化，并占主导，而 K_2(YIG)的贡献变得可忽略。

表 8-10　ErIG 中 G 和 g 张量分量(Belyaeva 等，1975；Orlich 和 Hüfner，1970)

	$\|G_x\|$	$\|G_y\|$	$\|G_z\|$	$\|g_x\|$	$\|g_y\|$	$\|g_z\|$
$a^4I_{9/2}$	15	9.6	10.3	−3.2	2.6	−3.7
$b^4I_{9/2}$	12.9	5.6	7.0	3.0	2.0	0.1
$c^4I_{9/2}$	12.1	17.0	6.6	2.1	−0.0	−2.6
$e^4I_{9/2}$	22.5	11.2	12.8	−1.2	3.5	−4.2
$^4S_{3/2}$	49	41	41	4.5	2.2	2.9

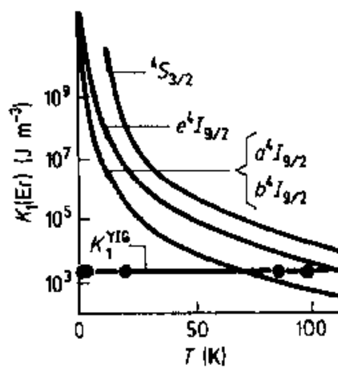


图 8-24　ErIG：稀土对各向异性贡献的温度关系(详情请参看本文和表 8-10)

我们可以认为，由于交换作用和晶场各向异性两个效应，在低于 50K，ErIG 中的[100]轴变成易方向。

钐铁石榴石

也许是因为"泡畴"的应用这一主要原因，人们广泛研究了亚铁磁石榴石 C-位[1)]被 Sm 全部或部分占据的问题[见 Eschenfelder(1980)和其中的文献]。然而，对纯 SmIG 中的易轴问题仍存在争议。在 60—560K 温度范围，一些作者确认易方向在[111]轴。而在 60K 以下，报道的却不同[见 Nekvasil 等人(1985)对一些主要结果的评述]。这些作者的高场磁化强度测量表明，在 20K 以下没有一个立方对称主轴可以精确地定为易轴。然而在此温度以上，[110]轴变为易方向。转矩测量、射频磁化率研究和磁光测量提供了对此问题的洞察。这些实验发现，在 4.2K 易轴是[uv0]型，与[210]方向接近，随着温度的升高，发现它转向[110]方向，并在 18—65K 之间变为易方向[1)]。

为了要精确确定 4.2K 时的易方向，在稳定的高磁场(可达 15T)中，在含有[111]方向的(110)面上和含有[210]方向的(100)面上做了磁化强度测量(Guillot 等，1984b)。如图 8-25 所示，M 对 H 的曲线的各向异性的特征相对较小。如果对微分磁化率进行仔细分

1) 原文误为 d-位。——译者注

析，可观察到明显的各向异性行为，即χ^{-1}极大对应的方向既可以是投在(110)面上的[120]方向，也可是[210]方向。

· p. 41 ·

SmIG 中的Sm^{3+}离子在0K的磁矩为$0.14\mu_B$(Geller 等，1963；Guillot 等，1983)，和Fe^{3+}次晶格的合磁矩平行(钐属于轻稀土类)。Sm^{3+}离子磁矩的特殊性是存在“交叉”温度T_0，在此温度以上磁矩与铁(d)磁矩反平行。T_0的实验值在195K和330K间变化(Geller 和 Balestrino，1980a；White 和 van Vleck，1961)。有人用包含了近似晶场参数和各向同性交换场[后者的数值从$\mu_B(H_{exch})/k=29K$导出]的单离子理论来说明SmIG中观测到的热磁性质(Nekvasil 等，1985)。

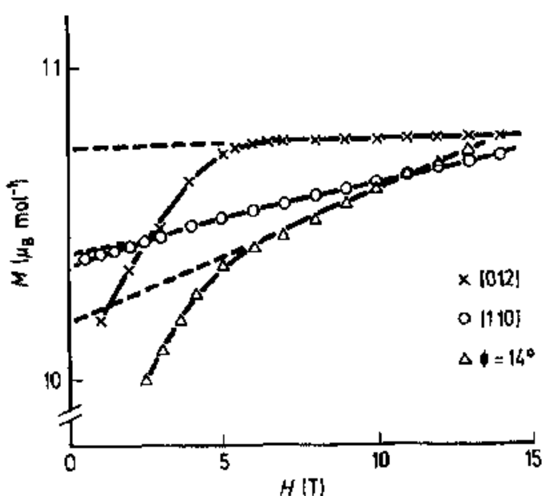


图 8-25　SmIG：磁化强度与三个方向的外磁场的关系曲线；ϕ是磁场和[110]方向的交角(Guillot 等，1984b)

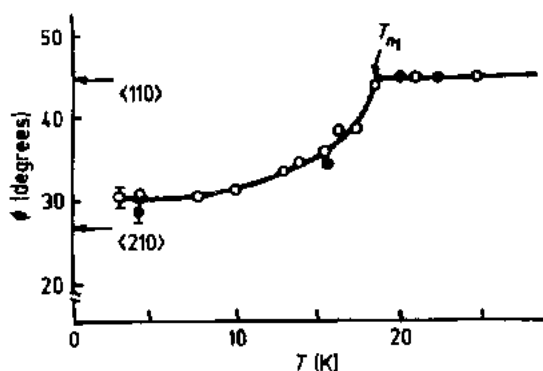


图 8-26　SmIG：磁矩的取向随温度的变化关系：○转矩测量；●磁化的数据(Babushkin 等，1982)

图 8-26 示出了在(100)面上，大块SmIG的磁化强度取向的温度关系，这是Babushkin 等人(1982)从转矩测量计算得出的。在18K的转变是从⟨110⟩共线相到⟨u v0⟩角相的二级相变。在4.2K确定的磁各向异性常数K_1，K_2和K_3分别为-10^6，10^7和2.5×10^6(单位均为Jm^{-3})。Belov 等人(1975a)引入磁晶能量的展开的八次项来解释二级相变(考虑到K_1和K_2只能导致一级相变)。

· p. 42 ·

Babushkin 等(1982)对上述解释的可行性提出了疑问，在假定磁序为 Ising 类型下，提出了完全不同的理论。他们采用的模型是，每个Sm^{3+}离子位子上的 Ising 轴沿着[110]方向，不仅在描述⟨uv0⟩⇄⟨110⟩⇄⟨111⟩转变，还是在正确定义它们的性质方面，看来都是成功的。此简单的理论方法也表现在，与钬-钇混合铁石榴石实验上确定的磁性质定性一致(Zverdin 等，1977；Silant'ev 等，1980)。另一方面，根据^{57}Fe NMR 的实验和转矩方法，Borodin 等人(1976 b)认为，转变的性质受畴结构的影响很强。这些作者在SmIG中发现，在多畴态中，在65.7K观测到从⟨111⟩到⟨110⟩的自旋重取向是一级相变。

硅掺杂的 YIGs

Geller 和 Balestrino(1980 b)从含有0.3 Si^{4+}离子掺杂的每个YIG分子式(即$Y_3Fe_{4.7}Si_{0.3}O_{12}$多晶)样品的 Mössbauer 测量发现，自旋从[111]到[100]方向的重取向，其温度在265K到80K之间。在这些样品中没有发现温度滞后。为解释自旋重取向的很大温宽，讨

论了含有不同磁空间群的各种的类型。提出的第一个假说认为，当畴从三角结构转变为四方结构时，两种相在 80—265K 温区内可以共存。然而，在这种情况下相变必定是一级的。

考虑自旋在(110)面上发生转动，是一个比较实际的机理。在此情况中，当计算了对磁各向异性的贡献后发现，Fe^{3+}的贡献是相反的。然而，这一计算得出，在每个温度的能量函数很平坦，这使 Geller 和 Balestrino(1980 b)认为，自旋重取向的很大温宽首先来源于 Fe^{3+}离子在八面体中的非均匀分布。他们指出，这一非均匀性持续在整个温区，是由于温度从 300K 降到 0K 时，改变三价[1]铁离子在八面体中分布的热能太弱了。

8.3.5 稀土铁石榴石的磁致伸缩

在大多数稀土化合物中，磁矩的取向很强地依赖晶体的环境。在这些材料中磁致伸缩是宏观效应，它可使我们得出一些有趣的、关于磁结构的微观性质的结论。

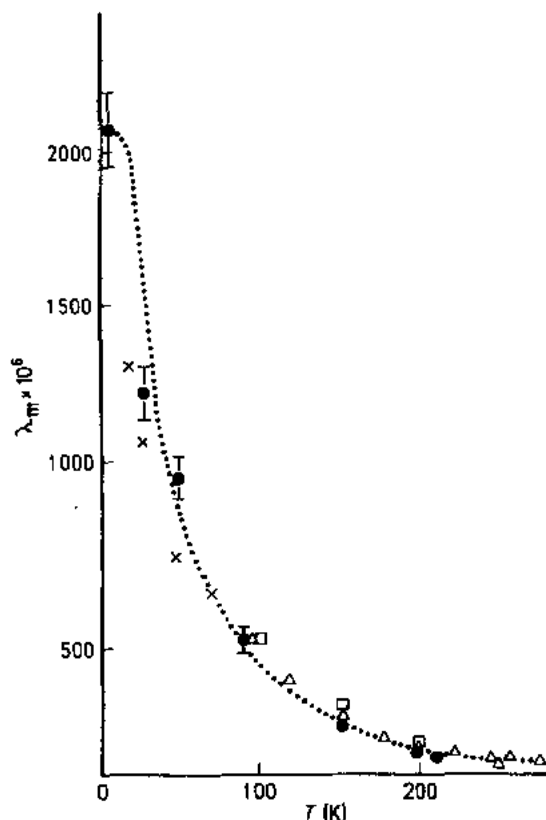


图 8-27 TbIG：自发磁致伸缩系数 λ_{111}与温度的关系(见 8.3.5 节)。● Holtmeier 等人(1989)；× Sokolov 和 Than Due Hien(1967)；□ Belov 等人(1975 b)；Δ Guillot 和 Du Tremolet De Lacheisserie(1980)

Sayetat 曾对 RIGs 的磁致伸缩的性质作过综述(Sayetat 等，1984；Sayetat 等，1985；Sayetat，1986)。在一些亚铁磁石榴石中观测到非常大的磁致伸缩，例如低温下 TbIG，DyIG 和 HoIG，在 6.7K TbIG 的 λ_{I} 达 2400×10^{-6}(见图 8-27)(Bertaut 等，1970；Sayetat，1975；Guillot 和 Du Tremolet De Lacheisserie，1980)，相反，其他石榴石的磁致伸缩却太小[例如，见图 8-28，对镝-钇混合铁石榴石(DyYIG)]。

· p. 43 ·

已发现磁致伸缩源于两个效应：

(i)晶场各向异性，它是单离子各向异性。

(ii)稀土-铁离子超交换作用，它具有双-离子贡献。

Callen 和 Callen(1963)广泛研究了晶场各向异性，他们提出的磁致伸缩理论可以成功地解释 YIG 和 GdIG 的特性(见 Philips 和 White，1967)。这个基于分子场理论的模型，认为 RE^{3+}-Fe^{3+}离子交换全是各向同性的。但这一理论在解释 Yb^{3+}掺杂 YIG(Comstock 等，1968)的大磁致伸缩时失败了。对 Yb^{3+}离子，Landé g-因子是调制各向同性的，晶场各向异性不可能产生大磁致伸缩。Comstock 等人(1968)认为，Yb：YIG 材料的磁致伸缩源于各向异性交换作用，而这个解释不能用于 TmIG 材料。

---

1) 原文为二价。——译者注

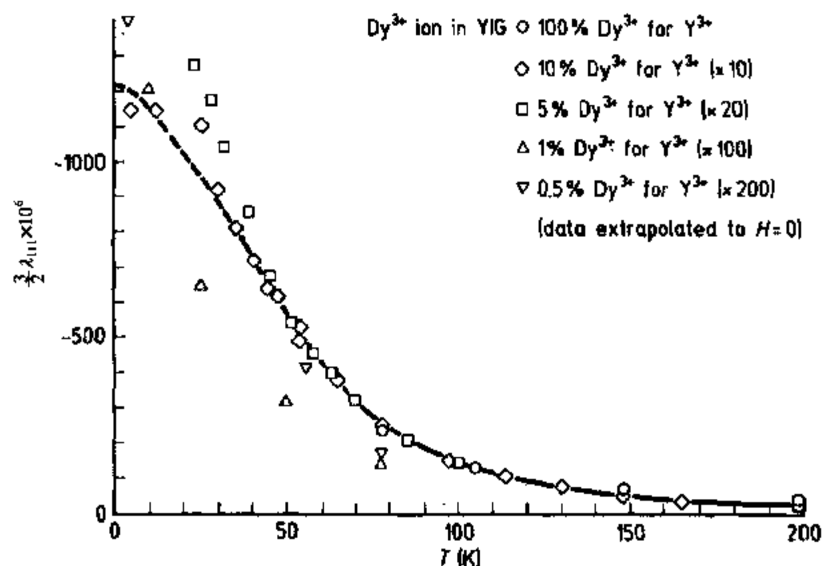


图 8-28 DyYIG：磁致伸缩系数 λ_{111} 与温度的关系。测自稀释镝-钇铁石榴石(Clark 等，1968)

·p.44·

关于 Tb-，Dy-，Ho-和 Er-铁氧体石榴石的磁致伸缩，在文献中存在两种相反的观点。Clark 等人(1968)认为，单-离子模型与实验结果符合得很好(见图 8-28)。另外，Sokolov(1967)推断双-离子近似是正确的。为澄清这一状况，Philips 和 White(1967)提出了"近单-离子"模型，并引进了交换各向异性。然而这一模型只能用于 YIG 和 GdIG，看来很难证实这个新理论在考虑大磁致伸缩时有什么改进。

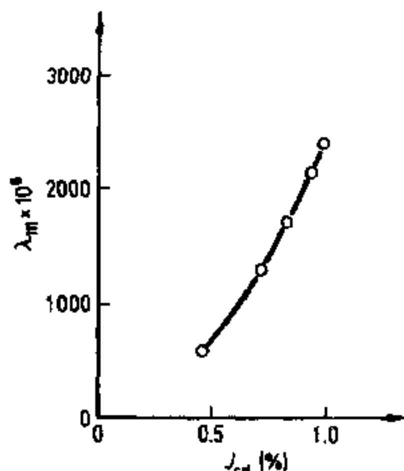


图 8-29 掺杂铁-镓石榴石的磁致伸缩系数 λ_{111} 与 c-d 交换积分的关系(Sayetat 等，1984)

为了获得磁致伸缩与主要(c-d)交换作用的依赖关系的进一步的信息，对 $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ 掺杂铁-镓石榴石进行了 X-光衍射实验(Sayetat 等，1984)。λ_{111} 的数值随菱面体的角度而下降，与单胞的参数的变化相反。如图 8-29 所示，磁致伸缩随交换作用 J_{cd} 的减小下降很快，并确认此交换作用是磁致伸缩起源的主要效应。在这个铽掺杂的铁-镓石榴石系中，还研究了当 Fe^{3+} 离子或 Ga^{3+} 离子成分在很大范围内变化时，非共线自旋取向的变化情况。

8.4 低温下稀土铁石榴石的磁结构

8.4.1 引言

在低温下观测到与 Néel 模型明显的偏离，因而需要进行新的研讨。这种新而复杂的情况是由存在两种不同类型的各向异性引起的。首先，每个 RE^{3+} 离子受到由配位而形成的晶场作用。再是因 RE^{3+} 离子的轨道是简并的，一些作者曾指出，RE^{3+}-Fe^{3+} 离子交换作

用是高度各向异性的(参看 Wickersheim 和 White,1962;Van Vleck,1962a,b;White 和 White,1968;Wolf 等,1962;Levy,1964,1969)。为说明这两种各向异性的影响,我们来考虑 Kramers 离子的情况(Pearson,1965;Pearson 和 Hermann,1969)。

对每个位子,双重态裂距 Δ_l 由下式给出

$$\Delta_l = \mu_B[\sum_{l=x,y,z}(H_{exch,l}G_l + H_l g_l)^2]^{1/2} \tag{8-50}$$

其中 x,y 和 z 是 RE 离子的局域对称轴,$G_{l=x,y,z}$和 $g_{l=x,y,z}$分别为交换作用和晶场的张量元。假定两者具有相同的局域轴。$H_{exch,l}$和 H_l 是交换作用和外磁场的分量(Orlich 和 Hüfner,1970)。不存在外场时,一个稀土位子的自发磁化矢量由下式表征

$$\tan\psi = \frac{g_y G_y}{g_x G_x}\tan\theta \tag{8-51}$$

其中 θ 和 ψ 分别为 $\boldsymbol{H}_{exch}$和 x 轴,$\boldsymbol{M}$ 和 x 轴的夹角。

• p.45 •

因此,经典的亚铁磁的排列将被新的磁构形所代替,在这种构形中,每个 RE^{3+} 离子的磁矩不再与 Fe^{3+} 离子的合磁化强度反平行了。需要指出的是,两个 Fe^{3+} 离子次晶位的交换作用如此之强(它可解释 Néel 点的高数值),以致 M_a 和 M_d 也不会被 RE^{3+} 产生的新磁结构所干扰。所以,M_a 和 M_d 的大小仍为在 YIG 中测出的数值(Gonano 等,1967)。

曾经用中子衍射分析来了解不同石榴石中的稀土磁矩的倾斜方向。Herpin 等人(1960)对 HoIG 粉末样品做了第一个实验。在考虑了锥形排列后,可以解释在 4.2K 得到的结果;即[Fe^{3+}]和(Fe^{3+})磁矩沿[111]方向,有 $8\mu_B$ 的{Ho^{3+}}磁矩在与[111]方向交角为 23°和 63°构成的两个锥体面上。在随后的工作中,Tchéou 等人(1970a,b)研究了不同重稀土石榴石的磁结构。

8.4.2 实验方法

通常对粉末样品是采用位置-灵敏探测(PSD)技术来做中子衍射实验的。一般波长在 2.5 Å 到 1.2 Å,温度覆盖的范围可增大到所有磁有序的范畴。应指出的是磁超结构线随温度升高而降低,随后,当中子吸收很弱(如在 TbIG)时,计数时间要增加到 10 小时。另外,滤波器需要避开 $\lambda/2$ 的混淆(由入射中子束的 $\lambda/2$ 产生的反射)。通常实验都是在无外磁场下进行的。

8.4.3 结构因子的表示

多晶样品的总衍射强度由核和磁两部分产生。核强度可由核结构因子 $F_n(\boldsymbol{H})$算出。它表示为

$$F_n(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{N} b_j \exp(2\pi i \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_j)\cdot\exp\left(-B_j\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \tag{8-52}$$

N 是一个单胞中离子的总数,b_j 是第 j 个离子的散射长度,$\boldsymbol{H}$ 是倒易格子中的散射矢量,$\boldsymbol{r}_j$ 是第 j 个原子的位置矢量,和 B_j 是第 j 个原子的 Debye-Waller 因子。

• p.46 •

磁强度由磁结构因子 $\boldsymbol{F}_m(\boldsymbol{H})$来确定,在铁石榴石中它由下式给出

$$F_{\rm m}(\boldsymbol{H}) = \sum_{p=1}^{3}\exp\left(-B_p\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\cdot\sum_{q=1}^{n(p)}f_p\boldsymbol{m}_{pq}\exp(2\pi i\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}) \tag{8-53}$$

其中第一项是对所有的磁次晶格求和，第二项是对每个磁次晶格上的磁离子求和。除了B_p，$\boldsymbol{H}$和$\boldsymbol{r}_{pq}$先前已经定义之外，新参数f_p代表磁形状因子(将在8.4.4节中对它作详细讨论)，$\boldsymbol{m}_{pq}$代表在第p个磁次晶格上的第q个磁离子的磁矩，最后$n(p)$表示第p个磁次晶格上的磁离子数。

由Bertaut等人(1970)引入广磁模式，即

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_\alpha &= \boldsymbol{S}_\alpha + \boldsymbol{S}_{\alpha+3} + \boldsymbol{S}_{\alpha+6} + \boldsymbol{S}_{\alpha+9}\\ \boldsymbol{G}_\alpha &= \boldsymbol{S}_\alpha - \boldsymbol{S}_{\alpha+3} + \boldsymbol{S}_{\alpha+6} + \boldsymbol{S}_{\alpha+9}\\ \boldsymbol{C}_\alpha &= \boldsymbol{S}_\alpha + \boldsymbol{S}_{\alpha+3} - \boldsymbol{S}_{\alpha+6} - \boldsymbol{S}_{\alpha+9}\\ \boldsymbol{A}_\alpha &= \boldsymbol{S}_\alpha - \boldsymbol{S}_{\alpha+3} - \boldsymbol{S}_{\alpha+6} + \boldsymbol{S}_{\alpha+9}\end{aligned} \tag{8-54}$$

其中$\boldsymbol{S}_\alpha$相应为第α原子的磁矩(Bertaut，1968)，就有可能导出每个磁次晶格的磁形状因子。将在下面给出详细的情况。

8.4.3.1 稀土阳离子次晶格(24c)的磁结构因子

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(c)}(h=\text{奇数},k=\text{奇数},l=\text{偶数}) = {}&(\mathrm{i})^l(\boldsymbol{G}_1^{(c)}\cos 2\pi hu + \mathrm{i}\boldsymbol{C}_1^{(c)}\sin 2\pi hu)\\ &+(\mathrm{i})^h(\boldsymbol{C}_2^{(c)}\cos 2\pi ku + \mathrm{i}\boldsymbol{G}_2^{(c)}\sin 2\pi ku)\\ &+(\mathrm{i})^k(\boldsymbol{A}_3^{(c)}\cos 2\pi lu + \mathrm{i}\boldsymbol{F}_3^{(c)}\sin 2\pi lu)\end{aligned} \tag{8-55}$$

其中$u=1/8$。

为获得$\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(c)}$(偶，奇，奇)和$\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(c)}$(奇，偶，奇)，在上述公式中的$h,k,l$和1，2，3都按顺时钟序列进行置换。

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(c)}(h=\text{偶数},k=\text{偶数},l=\text{偶数}) = {}&(\mathrm{i})^l(\boldsymbol{F}_1^{(c)}\cos 2\pi hu + \mathrm{i}\boldsymbol{A}_1^{(c)}\sin 2\pi hu)\\ &+(\mathrm{i})^h(\boldsymbol{F}_2^{(c)}\cos 2\pi ku + \mathrm{i}\boldsymbol{A}_2^{(c)}\sin 2\pi ku)\\ &+(\mathrm{i})^k(\boldsymbol{F}_3^{(c)}\cos 2\pi lu + \mathrm{i}\boldsymbol{A}_3^{(c)}\sin 2\pi lu)\end{aligned} \tag{8-56}$$

8.4.3.2 Fe^{3+}离子四面体次晶格(24d)的磁结构因子

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(d)}(h=\text{奇数},k=\text{奇数},l=\text{偶数}) = {}&(\mathrm{i})^l(-\boldsymbol{G}_1^{(d)}\cos 2\pi hu + i\boldsymbol{C}_1^{(d)}\sin 2\pi hu)\\ &+(\mathrm{i})^h(\boldsymbol{C}_2^{(d)}\cos 2\pi ku - \mathrm{i}\boldsymbol{G}_2^{(d)}\sin 2\pi ku)\\ &+(\mathrm{i})^k(-\boldsymbol{A}_3^{(d)}\cos 2\pi lu + \mathrm{i}\boldsymbol{F}_3^{(d)}\sin 2\pi lu)\end{aligned} \tag{8-57}$$

为得到$\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(d)}$(偶，奇，奇)和$\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(d)}$(奇，偶，奇)，必须采用先前对(24c)次晶格那样定义的规则。

最后，当h是偶数，k是偶数，和l是偶数条件时，我们可以得到

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{\rm m}^{(d)}(h=\text{偶数},k=\text{偶数},l=\text{偶数}) = {}&(\mathrm{i})^l(\boldsymbol{F}_1^{(d)}\cos 2\pi hu - i\boldsymbol{A}_1^{(d)}\sin 2\pi hu)\\ &+(\mathrm{i})^h(\boldsymbol{F}_2^{(d)}\cos 2\pi ku - \mathrm{i}\boldsymbol{A}_2^{(d)}\sin 2\pi ku)\\ &+(\mathrm{i})^k(\boldsymbol{F}_3^{(d)}\cos 2\pi lu - \mathrm{i}\boldsymbol{A}_3^{(d)}\sin 2\pi lu)\end{aligned} \tag{8-58}$$

8.4.3.3 Fe^{3+}离子八面体次晶格(16a)的磁结构因子

$$
\begin{aligned}
F_{\mathrm{m}}^{(a)}(\text{奇数},\text{奇数},\text{偶数}) &= A_{1-4}^{(a)} \pm \frac{(h+k+l)}{2}A_{5-8}^{(a)} \\
F_{\mathrm{m}}^{(a)}(\text{偶数},\text{奇数},\text{奇数}) &= C_{1-4}^{(a)} \pm \frac{(h+k+l)}{2}C_{5-8}^{(a)} \\
F_{\mathrm{m}}^{(a)}(\text{奇数},\text{偶数},\text{奇数}) &= G_{1-4}^{(a)} \pm \frac{(h+k+l)}{2}G_{5-8}^{(a)} \\
F_{\mathrm{m}}^{(a)}(\text{偶数},\text{偶数},\text{偶数}) &= F_{1-4}^{(a)} \pm \frac{(h+k+l)}{2}F_{5-8}^{(a)}
\end{aligned}
\tag{8-59}
$$

按 Tchéou(1972)的定义,其中"1—4"代表标志为1到4的四个原子,"5—8"代表标志为5到8的四个原子。

• p.47 •

8.4.4 磁离子的磁形状因子

如上所述,计算磁的散射强度需要知道磁形状因子,即 f_a,f_d 和 f_c。对于 RE^{3+}顺磁离子、形状因子可用 Hartree-Fock 图像来决定(看 Tchéou,1972 中的参考文献)。从 RE^{3+}得到的中子散射数据的一个重要特征是,轨道的电磁密度的贡献起主要作用,虽然它比 3d 过渡金属的要小,但它强烈地受到晶场效应的影响(Freeman 和 Deschaux,1979)。然而,采用一级近似,f_c 可认为等于自由-离子的值(Lander 等,1973)。

Watson 和 Freeman(1961)定出了自由 Fe^{3+}离子的形状因子。在比较了尖晶石中计算和测量的磁形状因子后(Brockhouse 等,1955;Nathans 和 Pickart,1963),还观测到阳离子的周边环境起了重要的作用。

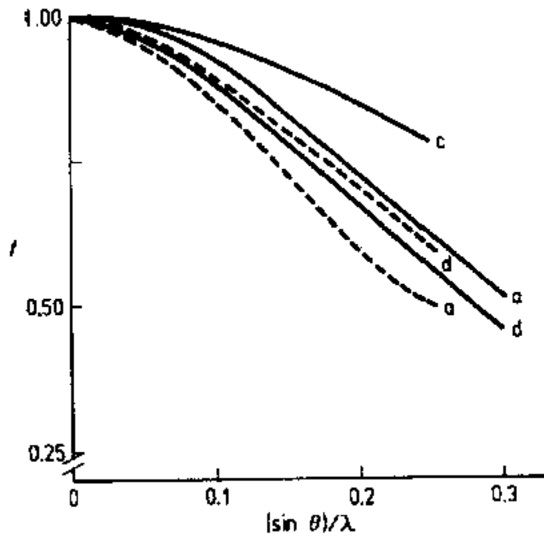


图 8-30 HoIG:磁离子的磁形状因子与(sinθ)/λ的关系。c 曲线是 Ho^{3+}次晶格的,数据取自 Freeman 和 Desclaux(1979);曲线 a 和 d 分别与八面体和四面体 Fe^{3+}次晶格相联系,数据来自 Bonnet(1976)(实线)和 Guillot 等人(1984a)(虚线)

在 Bonnet(1976)的博士论文中,很详细和很好地用极化中子研究了 YIG 单晶中 Fe^{3+}离子的形状因子,并指出,第一,f_a 和 f_d 都与自由-离子的数值不同。第二,f_d 比 f_a 要小(见图 8-30)。非常重要的是,Bonnet 工作中报道的对 f_a 和 f_d 的确定是与对 m_a 和 m_d 的估计同时进行的。在 4.2K 时,发现 m_a 和 m_d 的值分别为 $4.01\mu_B$ 和 $4.26\mu_B$(仍参看 Bonnet 等,1975)。这些数值要小于^6S-态磁矩的计算值($5\mu_B$);后者与核磁共振的实验结果完全一致(Gonano 等,1967)。众所周知,基于 Fe^{3+}离子在 0K 时贡献 $5\mu_B$ 磁矩,解释了绝大多数的纯稀土铁石榴石,以及那些替代石榴石的物理性质(参看 Geller 等,1965a,b;Anderson,1964)。上面给出的结果使我们想到,在计算中子散射强度时,应采用核磁共振导出

的 m_a 和 m_d 的数值，而不是把 m_a 和 m_d 作为"试验"参数来考虑。采取这一设想后，略不同于 Bonnet 结果的是，新的 f_a 和 f_d 的数值，在解释 HoIG 的中子散射强度随温度变化关系时被决定出来(Guillot 等，1984a)。

• p. 48 •

8.4.5 高温 Néel 模型

在这个模型中首先要考虑核的贡献。应用 Néel 温度以上 400℃处得到的中子衍射图中的 15 条单线，确定了氧离子的原子参量(见表 8-11)，观测得到和计算的结构因子平方之间相符很好(Tchéou，1972)。

低于 T_N，从室温测出的强度谱线中扣除 400℃部分，然后将三个次晶格的磁矩进行优化，便可计算出磁的贡献。最后，应用 Néel 模型，可导出室温下不同石榴石的总磁化强度，并将它与直接从磁化强度测量得的结果比较(见表 8-12)。虽然对磁形状因子的了解不多，但仍得到了合理的一致(Tchéou，1972)。值得指出的是，除了不同的磁结构因子被定出外，还有 F-项的非零贡献。磁衍射强度的数值也能很快地估算出来。

表 8-11 氧在稀土铁石榴石中的原子参数(Tchéou，1972)

Garnet	X	Y	Z	B^a(Å^2)
TbIG	−0.0279(5)	0.0555(3)	0.1505(6)	0.81(5)
DyIG	−0.0272(9)	0.0569(8)	0.1511(9)	0.80(10)
HoIG	−0.0277(4)	0.0566(3)	0.1504(4)	0.80(8)
ErIG	−0.0267(11)	0.0579(8)	0.1506(13)	0.84(9)
TmIG	−0.0266(14)	0.0582(7)	0.1514(12)	0.82(4)
YbIG	−0.0269(4)	0.1518(5)	0.1518(5)	0.79(8)

[a] B is the thermal parameter (Debye-Waller factor).

表 8-12 某些稀土铁石榴石在室温下的磁矩(单位为 Bohr 磁子)(Tchéou，1972)

Garnet		DyIG		ErIG	TmIG		YbIG	
		j_0	f_{ex}	j_0	j_0	f_{ex}	j_0	f_{ex}
From neutron diffraction	μ_{Fe}(oct.)	4.35	4.46	4.11	4.34	4.46	4.28	4.33
measurements[a]	μ_{Fe}(tetr.)	4.03	4.20	3.81	4.07	4.46	4.00	4.11
	μ_{RE}	0.98	1.02	0.26	0.18	0.19	0.15	0.12
	μ_{tot}	0.43	0.65	2.43	3.00	3.17	3.00	3.31
From magnetization	μ_{tot}[b]	0.80		2.25	2.9		3.2	
measurements	μ_{tot}[c]	0.75		2.20	2.15		3.0	

[a] j_0 and f_{ex} correspond to magnetic intensities calculated with theoretical (Watson and Freeman, 1961) and experimental (Nathans and Pickart, 1963) form factors for Re^{3+}; in both cases, the RE^{3+} form factors are taken from Watson and Freeman (1961); [b] Pauthenet(1958); [c] Geller et al. (1965a,b).

8.4.6 "Umbrella(伞)结构"模型

8.4.6.1 引言

Néel 模型仍可用于(a)-和(d)-次晶格，它们沿易轴呈反铁磁排列。在大多数情况，这

个轴是高对称性的晶轴，并且要注意交换场(H_{exch})也将沿着此轴。在无外磁场时，所有这些推论是妥当的，如同通常的中子衍射情况。

• p. 49 •

在低温，交换各向异性可与源于晶场效应的各向异性相比拟。各向异性交换对 RE^{3+} 离子能级的影响可用交换场唯象地描述，它和非 S-态稀土离子通过各向异性交换张量 **G** 相作用。各向异性交换的哈密顿量可写成

$$\mathscr{H}_{exch} = \sum_i \boldsymbol{H}_e \mathbf{G}_i \boldsymbol{S}_i$$

这一表示曾用来建立方程(8-50)(见 8.4.1 节，目的是得到 RE^{3+} 离子的 Kramers 双重劈裂的哈密顿量。之后，如果两个张量 **G** 和 **g** 都能很好确定，倾斜的磁结构("Umbrella 结构")的伞参数就可被确定。如果 **G** 不是很准确，还可以从 g_x, g_y 和 g_z 的知识，以及假定 **G** 张量的主轴与 **g** 的主轴一致，来确定磁 RE^{3+} 离子的磁结构。而 **g** 张量分量是在立方对称中确定的。对一个无规取向的交换场，存在 24 个磁等价次晶格。幸而 $\boldsymbol{H}_{exch}$ 通常处在 **g**-张量的一个平面上(例如 g_x-g_z)，而不等价磁次晶格的数目减少相当多。发现：

(i)当 $\boldsymbol{H}_{exch}$ 处在 **g**-张量的一个主平面上的任意轴时，不等价磁晶格数目降为 6 个。

(ii)当 $\boldsymbol{H}_{exch}$ 平行于[110]时，数目从 6 降到 4，并具多重性(2∶2∶1∶1)。

(iii)当易轴沿着[100]或[111]方向时，仅有两个不等价位置，相应具有(4∶2)或(3∶3)多重性。

中子衍射的强度都用这些先前的假定来进行分析。

当一个化学分子式中所有指数 h,k,l 满足 $h+k+l=2n$ 时，磁元胞具有体心立方平移对称性。这意味着，局域在(x,y,z)的 RE^{3+} 离子磁矩应与在$(x+1/2,y+1/2,z+1/2)$的平行。$24RE^{3+}$ 离子磁矩降低到 12，属于 6 个次晶位，已示于表8-13(对 TbIG)中。

表 8-13　在 $Ia3d$ 立方空间群和 $R\bar{3}c$ 三角空间群中的 TbIG 的 Tb^{3+} 的原子位子(Lahoubi 等，1984)

Space group	Sites	Symmetry	Positions
$Ia3d(O_h^{10})$	24c	222	Site C: $+(\frac{1}{8},0,\frac{1}{4})$; $+CP^a$
			Site C′: $\pm(\frac{3}{8},0,\frac{3}{8})$; $+CP^a$
$R\bar{3}c(D_{3d}^6)$	6e	2	$\pm(x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4})$; $x\simeq\frac{3}{8}$; $-CP^a$ $\pm(x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4})$; $x\simeq\frac{7}{8}$; $+CP^a$

[a] CP: clockwise permutations.

8.4.6.2　铽铁石榴石的伞结构

在低温，出现几个在核空间群 $Ia3d$ 被禁止的超结构线。它们对应的$(h\ k\ l)$等于(100)，(310)，(411，330)，和(530，433)。下述几点应注意。第一，即使在延长计数时间(10 小时)和温度很稳定(变化≤10^{-1} C)情况，也没有观测到(200)，(600，442)和(622)反射。因此可以认为，不存在这些反射是 TbIG 的内禀性质，因为在其他石榴石中观测到过(200)反射。第二，没有观测到(222)反射，但和第一点相反，这是所有石榴石的共同性质。第三，(110)反射的温度在 T_{comp} 附近完全消失，这一特性在 8.5 节中讨论。

• p. 50 •

相对[111]方向倾斜的磁矩处在三重对称相关的**g**-张量主平面。有序相的空间群应是 $R\bar{3}c$。未观测到(222)反射这一事实暗示，所有的 $A_{1,2,3}$模式均不存在。还暗示，相关原子的逆对称的磁矩是铁磁排列。这与 RE^{3+}离子的次晶格的定义一致，因为 S_i 和 S_{i+6}($i=1-6$)都是属于相同铁磁次晶格的磁矩。此外，未观测到 A 模式这一事实就排除了 C 模式。另外，对所有超结构线的观测表明，G_i 和 F_i($i=1-3$)模式都对磁(散射)强度有贡献。

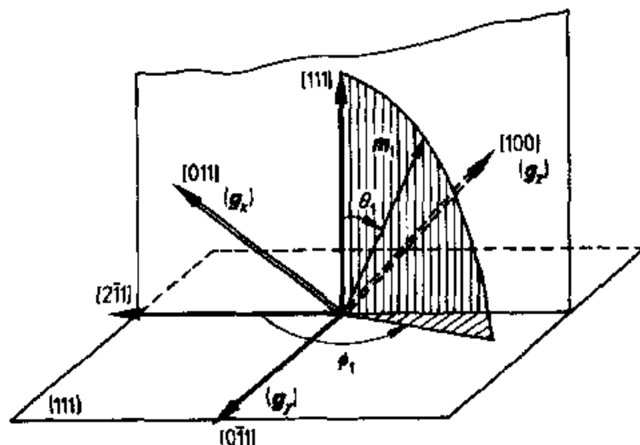


图 8-31　铁石榴石中 C_1 稀土位子的局域轴的标示

为想像磁结构的三角对称，将处在由**g**-张量的[100]和[011]轴确定的**g**-张量面上的[111]和[211]方向，分别选做 ζ 和 x 轴。则垂直于上述**g**-张量面的[111]方向变为 y 轴(见图 8-31)。两个剩下的"局域"轴系统与前者通过分别绕[111]三重对称轴转动 120°和 240°成功地相联系。在这一条件下，每个次晶格的磁矩都用球坐标来描述，对 C_1,C_2,C_3 用 m_1,θ_1,ϕ_1，对 C_1',C_2',C_3' 用 m_2,θ_2,ϕ_2(Guillot 等，1982a)。

Tchéou 等人(1970a,b)首次将 TbIG 的中子衍射数据进行了精确化。下面为其主要发现：Tb^{3+}离子磁矩都沿着锥体面排列，在 4.2K，锥体与[111]方向成 30°；磁矩的值为 $(8.5\pm0.03)\mu_B$(见图 8-32)。这个新模式属于立方群的 Γ_{5g}表象。

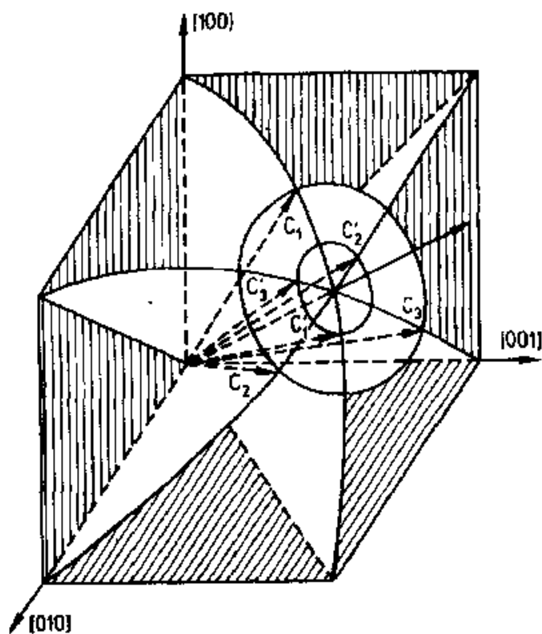


图 8-32　TbIG：4.2K 时的"双伞"结构。C_1 和 C_1' 是具有 3：3 多重性的两个等价 Tb^{3+}位子 (Tchéou,1972)

Lahoubi 等人(1984)证明，仅仅基于立方空间群的磁模式，一个实验的磁结构的测定是不完全的。他们认为，Tchéou 和他的同事们没有考虑从晶体畸变的检测所获得的详细信息，后来 Sayetat(1974)也报道过。应用磁模式，并联合三角空间群 $R\bar{3}c$-($D63d$)为出发点，Lahoubi 等人(1984)测定了这个群的原子位置(见表 8-13)，并提出了具有下列参数

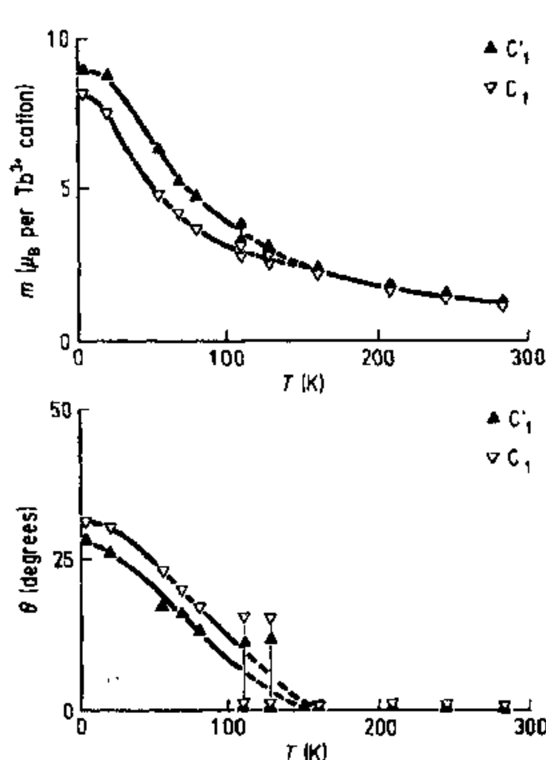


图 8-33　TbIG：两个等价磁次晶格的“双伞”参数的温度关系(Lahoubi，1986)

的双伞结构(见图 8-33)：

$$m_1 = (8.18 \pm 0.02)\mu_B$$
$$\theta_1 = (30.79 \pm 0.02)°$$
$$\phi_1 = 180°$$
$$m_2 = (8.20 \pm 0.02)\mu_B$$
$$\theta_2 = (28.07 \pm 0.02)°$$
$$\phi_2 = 0°$$

沿主晶轴[100]，[110]和[111]方向的自发磁化强度和双伞结构都与磁测量符合较好。例如，[111]方向中子衍射分析给出磁矩 34.64μ_B/mole，与磁测量得到的 34.53 很符合(Lahoubi，1984)。

• p. 51 •

Sayetat 等人(1984)研究了非共线自旋排列与铁含量的关系。对镓替代的 $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$的粉末做了中子衍射实验，结果汇总在表 8-14 中，它可让我们作出以下结论：

-铁离子次晶格的合磁矩始终沿[111]方向。

-当 Ga 含量增加时，Tb^{3+}离子磁矩从[111]轴转向[110](或-[100])轴，即晶场各向异性轴(见图 8-34)。

表 8-14　$Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$中磁矩和“伞”结构参数(a)Tb^{3+}，(b)Fe^{3+}，m_1，θ_1 和 ϕ_1 如图 8-31 定义(Sayetat 等，1984)

(a) Tb^{3+}

x	C_1 site			C_1' site		
	θ_1(deg)	ϕ_1(deg)	m_1(μ_B)	θ_2(deg)	ϕ_2(deg)	m_2(μ_B)
0	30.0	270	8.5	30.0	90	8.50
1	28.5	270	7.6	0.5	270	4.50
2	36.0	270	6.5	38.0	270	4.75

(b) Fe^{3+}

x	(24d) site			(16a) site		
	θ_{24d}(deg)	μ_{24d}(deg)	m_1(μ_B)	θ_{16a}	μ_{16a}(μ_B)	m_2(μ_B)
0	180	5.00	15.00	0	5.000	10.000
1	180	3.55	10.62	0	4.675	9.35
2	180	2.33	7.00	0	4.000	8.08

-Tb^{3+}离子磁矩数值降低，且 C 和 C′两个位子有不同的数值。

-对所有的 x 值，Tb 磁矩沿[111]轴的分量总是与四面体次晶格(24d)磁矩反平行。

8.4.6.3 钬铁石榴石中伞结构的热演变

用上面讨论过的磁形状因子计算的总强度，在整个温度范围内与实验相符。其可靠性因子定义如下，

$$\sum|I_{obs}-I_{calc}|/|\sum I_{obs}|$$

一般小于10%，大多数情况为8%(Guillot 等，1984a)。

HoIG 的伞结构随温度的变化如图 8-35 所示。在4.2K，$|m_1|$非常接近自由Ho^{3+}离子的磁矩($10\mu_B$)，θ_1和θ_2很不同，但在50K以上，θ_1和θ_2的数值变成相等，m_1和m_2也这样(Guillot 等，1984a)。与伞结构相联的沿[111]和[100]方向的铁氧体磁化强度与磁测量的结果相符较好(图 8-36)。

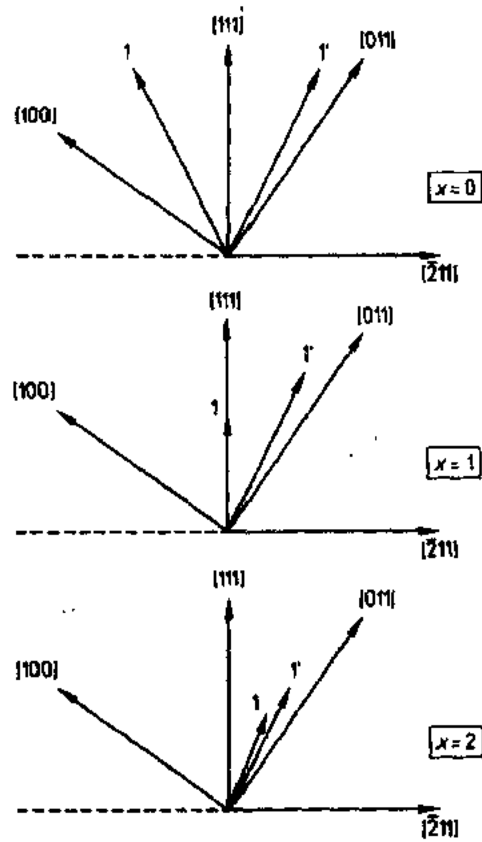


图 8-34 $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$：三种镓掺杂量x时铽磁矩的变化和取向；两个等价Tb^{3+}次晶格分别用1和1'标出(Guillot 等，1984)

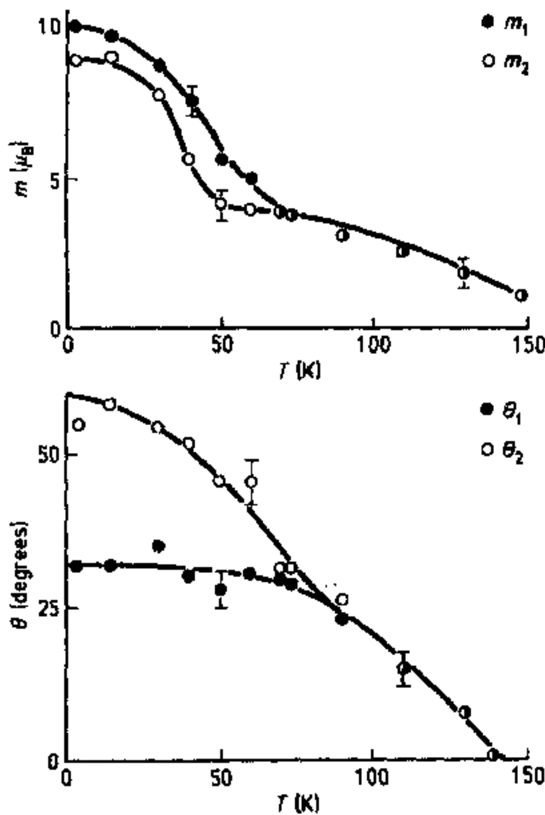


图 8-35 HoIG：两个不等价的稀土位子的磁矩m_1和m_2以及相应的倾斜角θ_1和θ_2与温度的关系(Guillot 等，1984a)

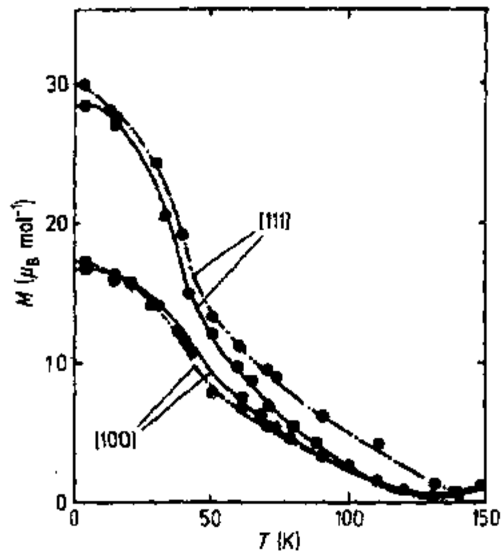


图 8-36 HoIG：自发磁化强度与温度的关系，——直接磁测量，-·-·-由中子衍射数据导出(Guillot 等，1984a)

· p. 53 ·

然而，从中子衍射分析导出的伞结构参数给出、沿[111]方向的磁化强度比磁测量的结果要高得多(图 8-36)。为了拟合中子衍射的数据，决定把对称性由 $R\bar{3}c$ 改成 $R\bar{3}$。这意味着 C_1,C_2,C_3 和 C_1',C_2',C_3' 的 RE^{3+} 离子磁矩分别处于与三重对称轴有关的平面上。在 4.2K，采用 $\phi_1(C_1,C_2,C_3)\approx180°\pm2°$和 $\phi_2(C_1',C_2',C_3')\approx220°\pm5°$，对观测到的中子衍射强度获得了最佳拟合。用这些数值计算的磁化强度与实验数据相符较好(图 8-36)。可以认为，低温下磁相的对称性与其说是 $R\bar{3}c$，还不如说是 $R\bar{3}$(Guillot 等，1984a)。40K 以上，ϕ_1 和 ϕ_2 将等于 180°。

8.4.6.4　镱、镝、铒和铥铁石榴石的伞结构

在表 8-15，我们曾汇总了由 Tchéou(1972)确定的非共线 $R\bar{3}$序的参数，他用了所有的石榴石的易轴都是[111]的近似。发现对 YbIG，沿[111]磁化强度的计算值是 $1.7\mu_B$。这个数值与 Geller 等人(1965a，b)沿[111]方向测得的磁化强度($1.66\mu_B$)一致。

表 8-15　四个铁石榴石中 RE^{3+}磁矩的倾斜角参数，θ_i 和 ϕ_i 如图 8-31 对 C_1 次晶格所定义(Tchéou，1972)

Garnet	C_1 site			C_1' site		
	θ_1(deg)	ϕ_1(deg)	$m_1(\mu_B)$	θ_2(deg)	ϕ_2(deg)	$m_2(\mu_B)$
YbIG	22	180	1.9	22	0	1.9
DyIG	13	180	8.8	55	0	7.1
ErIG	14	180	6.7	42	0	4.4
TbIG	30	180	8.5	30	0	8.5

· p. 54 ·

对 DyIG，提出“双角锥”模型，假设磁化强度沿[111]方向。Aubert 和 Michelutti (1983)对此近似提出了异议，他们根据转矩测量，提出在 14K 易轴发生了转变。在此温度以下，围绕[111]方向有三个等价易方向分别出现在三个(110)面上。

在 TmIG 中，在 15K，Tchéou(1972)未观察到超结构线。对简单的亚铁磁模型，从衍射强度精确化后，可得到 Tm^{3+}离子磁矩为 1.28—$1.30\mu_B$。这和直接磁测量的数值很相符。

ErIG 是特殊情况，它的自旋经历了磁化强度由易方向[111]变到[100]的重取向。后来 Tchéou 等人(1970b)提出的磁结构不能被认为是正确的，看来更合理的是，在假定四方对称情况下对数据精确化。

Rodic 等人(1991)对混合铽-钇铁石榴石 $Tb_{2.5}Y_{0.5}Fe_5O_{12}$粉末，在 300K、$T_{comp}$(200K)附近和 117K 做了中子衍射实验。选定 f_a 和 f_d，使在非常接近 T_{comp}处满足磁判据 $M=0$(Guillot 等，1989)。意外的是，在采用早先在 $\sin\lambda/\theta\approx0.3$，和计算的自由-离子在 $\sin\lambda/\theta\approx0.035$(Watson 和 Freeman，1961)范围确定的 HoIG(Guillot 等，1984a)的形状因子数值后，得到了最佳的精确化。应注意的是，形状因子与自由-离子数值的任何偏差，意味着事实上化学键不是纯离子的，而必须考虑共价结合的影响。这一情况给出三个效应，即在离子上的局域磁矩小于^6S 态的值，在氧离子上感生了小的磁矩，以及具有较强共价性的四面体的 Fe^{3+}离子有最低磁矩(Bonnet 等，1975)。

8.5 在抵消温度附近铁石榴石的物理性质

8.5.1 引言

我们在前面已提过，从多晶重稀土样品得到的磁数据显示，这些材料具有抵消点。在 T_{comp}，总磁化强度消失。这一现象使早期在这个领域的工作者很惊奇，有一段时间认为 T_{comp} 只是实验中的“偶然”性质（见 Bertaut，1981；Budkowski 等，1987）。

一些实验结果（见 Budkowski 等，1989 的综述）对在 RIGs 的 T_{comp} 区域存在相变提出异议。对亚铁磁体在外磁场中的各向同性的经典分析，首次确定存在二级相变，并相应发生倾斜的磁结构（Clark 和 Callen 1968）。

· p. 55 ·

下面将给出在 T_{comp} 范围内观测到的一些反常的研究情况。倾斜磁结构曾用磁光方法研究过（Kharchenko 等，1969），虽然这些结果示出某些值得注意的性质，但本节并不对它们进行讨论。

8.5.2 不存在外磁场时的抵消温度

只有少数几篇文章指出，无外磁场时，在 T_{comp} 区域存在相变，应用了一些实验技术，包括 X-光和中子衍射、比热测量、Mössbauer 谱。在重新检查了 Sayetat（1974）的工作后，得到了 TbIG 中抵消温度是“真实的相变”的第一个迹象，即观察到晶格常数的温度关系曲线的斜率有变化。

8.5.2.1 晶格常数和热膨胀系数的温度关系

在 80—450K 用 X-光衍射研究了几种铁石榴石的晶格常数的温度关系，这些晶格常数是从位子为（1200），（1220），（1152）和（1222）的大角衍射导出的，温度稳定在±0.3K。用这一方法得到的晶格常数的温度关系，可以用三阶多项式充分地描述（Rodic 等，1986，1988a；Rodic 和 Guillot，1990）：

$$a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + \cdots \tag{8-60}$$

表 8-16 方程（8-60）中的系数 a_i 的值（Budkowski 等，1990）

Compounds	For $T<T_{comp}$				For $T>T_{comp}$			
	a_0(Å)	a_1(Å/K)	a_2(Å/K^2)	a_3(Å/K^3)	a_0(Å)	a_1(Å/K)	a_2(Å/K^2)	a_3(Å/K^3)
GdIG	12.4526	—	3.46×10^{-7}	-5.27×10^{-10}	12.4349	1.19×10^{-4}	—	—
TbIG	12.4155	—	2.36×10^{-7}	-1.10×10^{-10}	12.4000	1.12×10^{-4}	—	—
DyIG	12.3878	—	3.19×10^{-7}	-5.64×10^{-10}	12.3771	9.28×10^{-5}	—	—
HoIG	12.3577	—	3.91×10^{-7}	-4.98×10^{-10}	12.3497	9.32×10^{-5}	—	—
ErIG	—	—	—	—	12.329	—	3.40×10^{-7}	-3.88×10^{-10}

最小二乘法对一些重稀土石榴石拟合的参数 a_i（i=0—3）列于表 8-16 中。可以看到，晶格常数的温度关系有不同的值，与在 GdIG，TbIG，DyIG 和 HoIG 的 T_{comp} 的上下所用测量方

法有关(低于ErIG的T_{comp}无可用数据)。当线性膨胀系数α从晶格常数导出后,这--结论变得更加有意义了。当$T>T_{comp}$时,GdIG,TbIG,DyIG和HoIG的α与温度无关。$T<T_{comp}$时,没有可用的α行为的清楚分析,Budkowski等认为(1989),可能是事先不知道结构相变(见图8-37)。

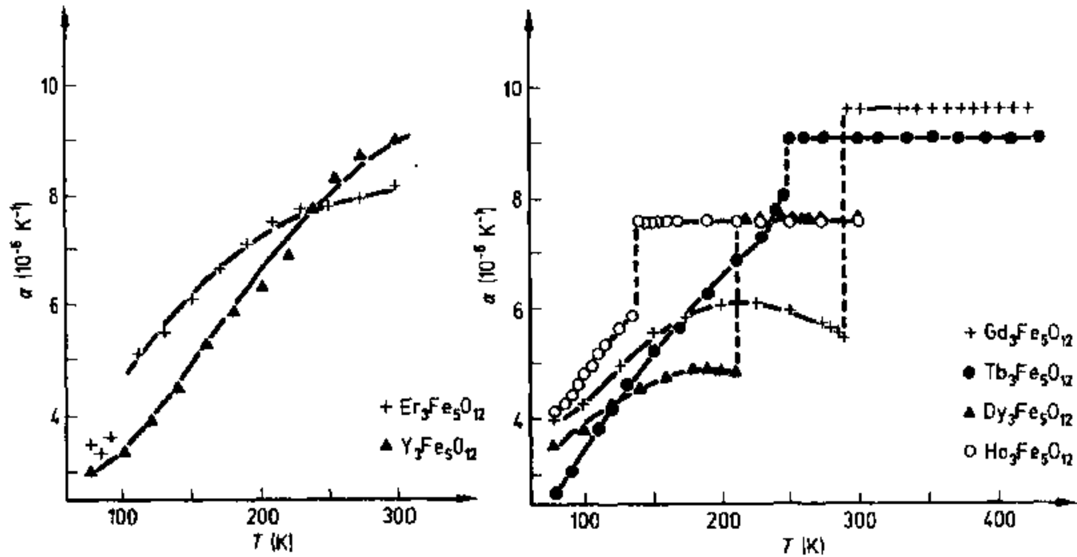


图 8-37　不同重稀土铁石榴石的热膨胀系数与温度的关系(Budkowski 等,1989)

· p. 56 ·

在80—300K温度范围,对混合铽-钇铁石榴石$Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$多晶作了类似的研究。对不同掺杂样品($x=3.0,2.5,1.98$和1.0),发现T_{comp}"准正比于"铽的含量,并从242K变到60K(Guillot等,1989)。在T_{comp}附近,明确地观测到晶格常数和热膨胀系数的温度关系的一些反常特性(Rodic等,1988b)。对$x=1.98$样品,此特性的一个代表性的例子示于图8-38中。在T_{comp}附近可看到三个发生反常的区域。

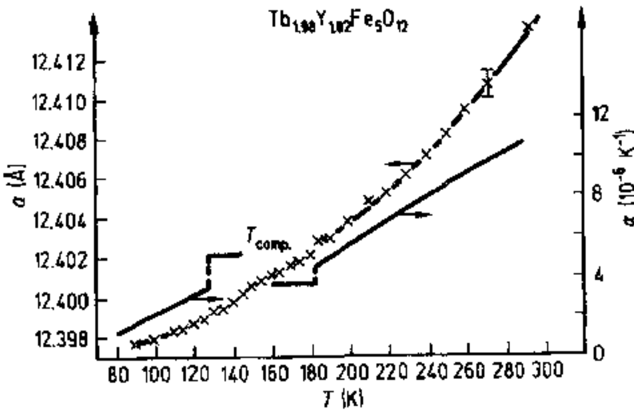


图 8-38　$Tb_{1.98}Y_{1.02}Fe_5O_{12}$晶格常数(左手坐标)和热膨胀系数(右手坐标)与温度的关系(Rodic 等,1988b)

8.5.2.2　比热的确定

在刊物中可以找到很多描述 YIG 比热测量的实验论文，其中都包含了多晶样品(参看 Guillot 等的综述，1981 b)。从这些结果所确定的 Debye 温度 θ_D 为 454—572K。Harris 和 Meyer(1962)在超过 1—20K 范围，研究了 ErIG 多晶样品的比热，为的是检验 Wiess 分子场理论和自旋波近似两者的适用性。Budkowski 等(1989)报道了对多晶 GdIG 在 90—350K 和 HoIG 在 100—226K 范围的比热测量。Guillot 等(1981 b)在 5—210K 温度范围，测量了 ErIG 和 YIG 单晶的比热，下面将进行讨论。

· p. 57 ·

钇和铒铁石榴石的比热测量

图 8-39 绘出了 ErIG 单晶的比热测量结果。可看到两个显著特点。第一，它和先前低于 20K 时对多晶的测量(Harris 和 Meyer，1962)符合非常好。第二，被温度 $T_1 \approx (54\pm2)$K 和 $T_2 \approx (77\pm4)$K 分开的三个区间观测到三种明显不同的行为。

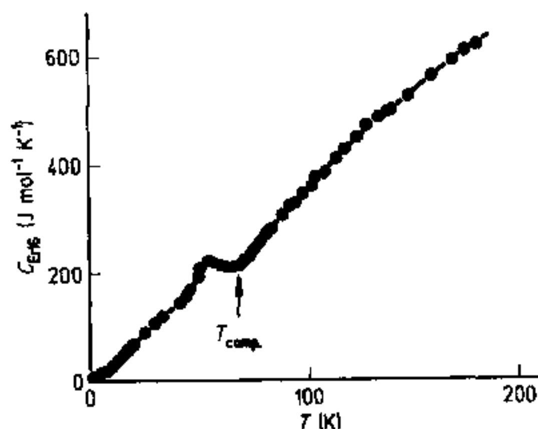


图 8-39　ErIG：单晶的比热随温度的变化(Guillot 等，1981b)

从 $C_{Er}(=C_{ErIG}-C_{YIG})$ 和温度的关系立即可看出类似的特性(图 8-40)。要指出的是，在 5K 时，ErIG 的比热是 YIG 的 400

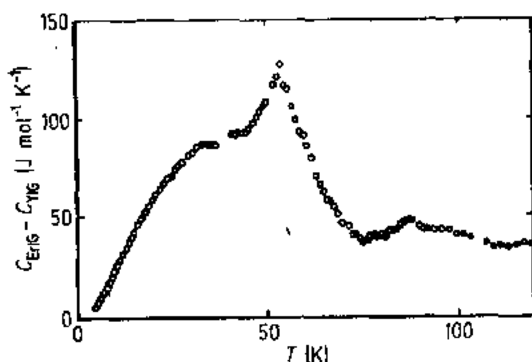


图 8-40　ErIG：稀土对比热贡献的温度关系

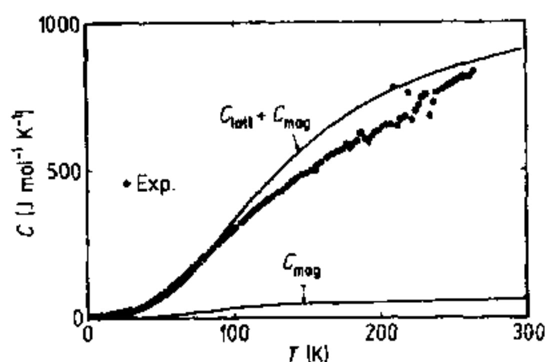


图 8-41　YIG：比热随温度的变化。连续曲线是从方程(8-61)和(8-62)计算的值

倍。为了比较，图 8-41 中绘出了 YIG 比热的温度关系。众所周知，在一级近似下，比热来自下述三方面的贡献：

$$C = C_{nucl} + C_{latt} + C_{mag} \qquad (8\text{-}61)$$

上面的第一项是来自核自旋和电子自旋的相互作用，约 1K，可忽略。后两项分别代表晶格和磁的贡献。在分子场模型中，两摩尔 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的磁比热可简单地由下式给出：

$$C_{mag} = 2R[3x_d^2 B'_{5/2}(x_d) + 2x_a B'_{5/2}(x_a)] \qquad (8\text{-}62)$$

其中 R 为气体常数。

· p. 58 ·

为了要用方程(8-62)确定 C_{mag}，用 NMR 实验得到的 M_a 和 M_d(Gonano 等，1967)，我们可以容易地计算出每个温度的 x_a 和 x_d，之后得到 $B'(x_a)$和 $B'(x_d)$的值。用 Kilpatrick 和 Sherman(1974)导出的包含 θ_D(=560K)的表达式，可得到晶格贡献 C_{latt}。最后，用方程(8-61)可以得到比热；C_{nucl}已略去，应指出的是，θ_D 和 T_N 相等纯系巧合。如图 8-41 所示，$C_{mag}+C_{latt}$的温度关系与实验得到的值相符较好。

钆和钬铁石榴石的比热测量

对多晶 GdIG 的比热测量表明，在 T_{comp}区域的实验值有大的变化，如图 8-42 所示。然而，数字分析得到的结论是，在此温度范围比热显示出反常行为。奇怪的是，在 138K 温区，在多晶 HoIG 中未观测到反常(Budkowski 等，1989)。对二级相变来说，比热跳跃的理论值可从 Ehrenfest 方程得到

$$\frac{dT_{comp}}{dP} = 3T_{comp}v\frac{\Delta\alpha}{\Delta C_p} \tag{8-63}$$

其中 v 为比体积，$\Delta\alpha$ 是线膨胀系数的变化，ΔC_p 为比热跳跃，dT_{comp}/dP 是抵消温度随压力的变化。对 GdIG 和 HoIG，这些理论计算比反常的实验值大得多(如 GdIG)，也超出了实验技术的精度。

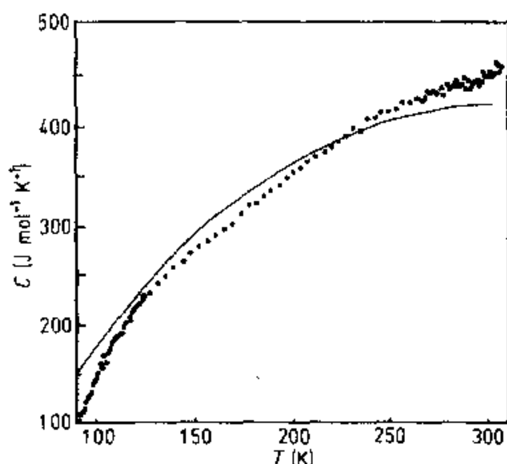


图 8-42 GdIG：比热和温度的关系。连续曲线是从 Debye 模型计算得出的(Budkowski 等，1989)

8.5.2.3 非共线磁结构的形成

上面(见 8.4 节)已经叙述了与纯亚铁磁序的重要偏差。这儿，我们将讨论局限在抵消温度区域所观测到的性质。

• p. 59 •

在 ErIG 和 HoIG 的中子衍射图形中，观测到磁超晶格峰随温度升高而很快降低，这些峰表征"伞"状结构的形成。进而，在刚低于 T_{comp}温度，这些额外线的最强峰，即(200)的反射开始增长(见图 8-43)(Guillot 等，1980)。

在 TbIG 中，尽管增加了计数时间，超晶格

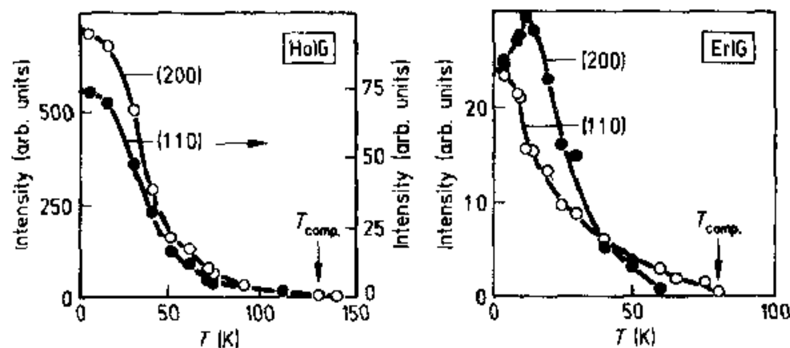


图 8-43 HoIG 和 ErIG：抵消温度以下中子衍射实验得出的磁超结构的(200)和(110)峰随温度的变化(Guillot 等，1980)

峰(200),(600,442)和(222)仍从未观测到过(Lahoubi 等,1984)。最强反射(110)的强度与温度的关系示于图 8-44,可明显地看到,它在 T_{comp}附近消失了。要注意的是,在 208K,(111)反射强度只有(211)反射的 0.6%。因此,非常难确定亚铁磁化合物在什么温度时,就不再是 Néel-型亚铁磁体了(Lahoubi 等,1984)。

由于吸收中子很强,从未对 GdIG 作过中子衍射实验。出于相似的理由,DyIG 和 YbIG 的伞状结构的研究只在液氦温度下进行过(Tchéou,1972)。

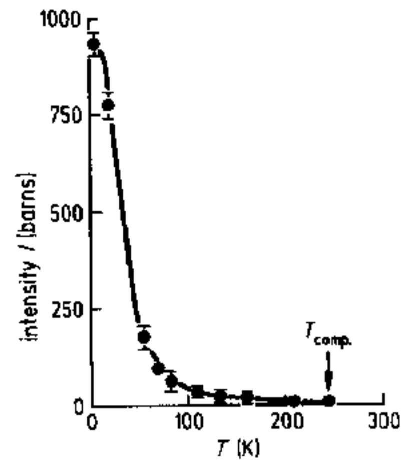


图 8-44 TbIG:(110)峰强度与温度的关系(Lahoubi 等,1984)

8.5.3 存在外磁场时的抵消温度

8.5.3.1 倾斜自旋相

通常,将足够强的磁场加在一个亚铁磁体上会使其磁矩彼此平行,而不像交换作用那样,维持亚铁磁体的反平行磁结构。然而,在一定的磁场和温度时,两者的竞争可能导致不同次晶格的磁矩与磁场呈一定角度的磁构形。应指出的是,这种"角度的形成"甚至在各向同性石榴石中也可存在。

• p. 60 •

在连续或脉冲磁场下,这一行为成为一些实验和理论研究的课题,这方面早期工作的参考文献可在 Gusev(1959),Fillion(1974)和 Bernasconi 和 Kuse(1971)的综述中找到。

在下面简化的理论中假定,首先是在稀土离子次晶格的磁矩和总磁矩之间形成角度(Buchanan 和 Clark,1969)。然而,甚至在低磁场下,特别是,如果 T_{comp}较高,这个模型也不正确(如 DyIG 或 TbIG 的情况)(Zvezdin 和 Matveev,1972;Zvezdin 等,1977)。

对磁各向同性的三个次晶格体系,每个次晶格的磁矩都平行于各自的分子场(Tyablikov,1956)。这一条件可写成为

$$\boldsymbol{M}_i \times \boldsymbol{H}_{i,\mathrm{eff}} = 0 = \boldsymbol{M}_i \times \left[\boldsymbol{H} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^{3} N_{ij} \boldsymbol{M}_i \times \boldsymbol{M}_j\right] = 0 \tag{8-64}$$

其中 $\boldsymbol{H}$ 是外磁场,对 GdIG 的情况,根据 Anderson(1964)确定的分子场系数,图 8-45 示出了得到的相图。除了 T_{comp}附近,倾斜相只能在非常强的磁场中存在。在 P_1 点,$\boldsymbol{M}_C$ 先消失,后增大并与磁场平行;在 P_2 点,$\boldsymbol{M}_a$ 具有类似行为。GdIG 可以很好地用三套次晶格模型来描述;因为所有的磁离子都是 S 态。最后,结论是,在各向同性亚铁磁体中,倾斜磁结构的生成应是二级相变,因为在 T_{comp}附近内场变成无限小。

在考虑了磁晶能后,Zvezdin 和 Matveev(1972)提出了详细而较复杂的模型,预言在 T_{comp}处是一级相变,以及正好在 T_{comp}之上和之下有多于两个的二级相变。这个结论对了解亚铁磁体在 T_{comp}区域的物理性能有很重要的意义。

• p. 61 •

在弱磁场中,磁畴结构的变化起重要作用。外场使磁畴取向,当温度接近 T_{comp}时,它们的尺寸增加,相应降低了畴壁能。在温度局限于 $T_{comp}\pm\Delta T$ 时,多畴结构的自由能变成与均匀磁化样品的自由能相等(Bar'ykhtar 和 Yablonski,1974)。如同 Merceron 等

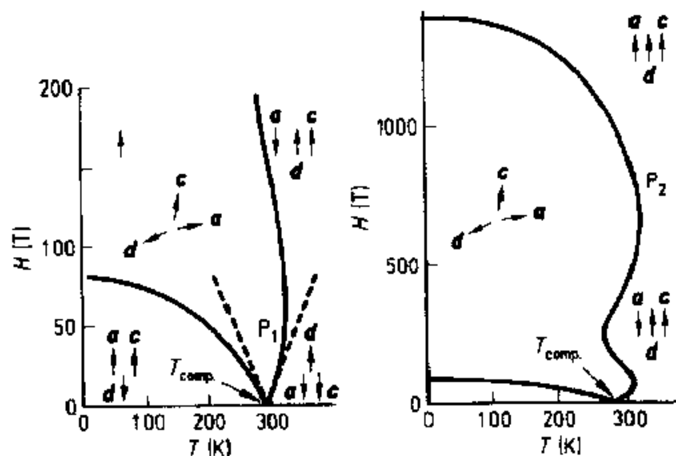


图 8-45 GdIG：各向同性石榴石的磁相图与温度和磁场 $\boldsymbol{H}$ 的关系(Bernasconi 和 Kuse,1971)。a,d 和 c 分别表示八面体、四面体和十二面体次晶格的磁化强度

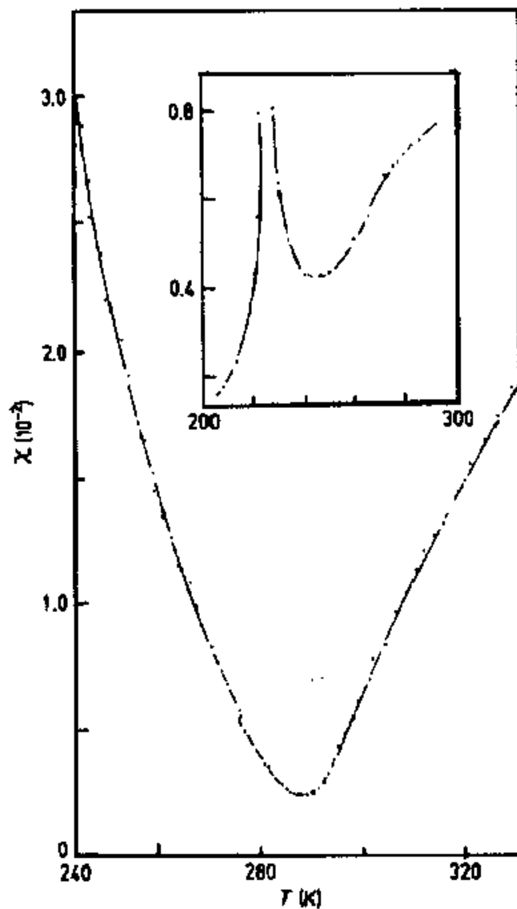


图 8-46 GdIG：第一(插图)和第二回合测量的磁化率(Gouy 法测定)与温度的关系(Rodic 等,1988b)

(1986)预言，在 ΔT 温度区间会出现一个单畴相。

8.5.3.2 *在抵消温度区内钆和铽铁石榴石的起始磁化率*

Rodic 等人(1989)在温度接近抵消点处测量了 GdIG 和 TbIG 多晶的起始磁化率。GdIG 和 TbIG 的起始磁化率分别示于图 8-46 和图 8-47 中。在温度为 $T_{comp}\pm(10—12)$K 范围内，用点划线来表征其变化。第一回测量时，先将样品在零磁场中冷却至低温，然后进行升温测量，在 T_{comp} 之上 5 度发现了 DC 磁化率的峰。相反，复数磁化率的两个分量"部分"在 T_{comp} 附近接近于零。

• p. 62 •

所有这些不同类型的行为都是由磁畴的变化引起的(Belov,1975a,b)。当[111]方向是易磁化轴时，畴结构具有八种不同类型，每种都是菱面体点群(C_{3i})的畴。在 T_{comp} 附近，磁化强度不再是低对称，从这一点看，可能是立方对称。只有在 T_{comp} 特定温度，石榴石才变成单-畴材料(Bar'ykhtar 和 Yablonski,1974)。

8.5.4 结论

上面所说的这些实验结果毫无疑问地证明了，在T_{comp}温度存在相变。甚至在没有外磁场情况下也是如此。然而，当我们考虑这一相变的性质和类型时，其情况仍不很清楚。

在 DyIG 和 HoIG 中，线热膨胀系数不连续，加上晶格常数不存在突变，可能导致二级相变的象征。然而，观测到比热也没有突变，虽然计算值(关于二级相变)大大超出实验测量的数值及其精确范围。但为明确这一相变的性质，仍需要进行研究(Zverdin 等，1985)。

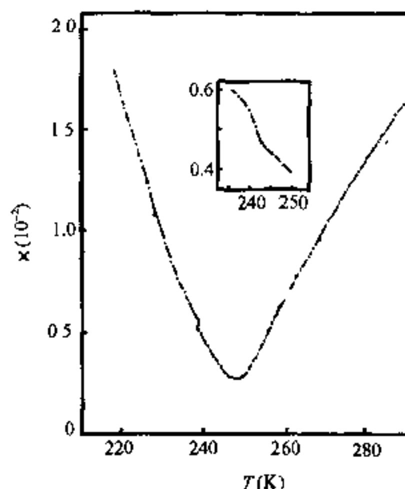


图 8-47 TbIG：第二回合测量的磁化率与温度的关系(Gouy 法测定)，$H=0.02$T (Rodic 等，1988b)

在 GdIG 和 TbIG 和一些混合钛-钆石榴石中，晶格跳跃是确凿的。在发生T_{comp}的这一点，总是可以在其上和下划分出两个温度区域($\Delta T\approx$20K)，它们相应于理论相图上的相边界(Zverdin 和 Matveev，1972)。在另一方面，对于研究得最积极的 GdIG 石榴石，Mössbauer 谱研究所得到的结果与建议的相图完全一致。所以，这些性质(包括 GdIG 的T_{comp}附近的反常)确定在T_{comp}是一级相变。Guillot 等人(1981a)讨论了 ErIG 的T_{comp}附近的相变性质。Earlier，Landau 和 Lifshitz(1965)曾指出，形成倾斜结构特征的相变可能与起始(G)和终(G')对称群有关。如果 G 和 G'等同，转变可以是一级的[可在 Néel 和 Yafet-Kittel(见下面 8.6.3 节)-尖晶石模型中发现]，也可以不存在。另一方面，如果 G'是 G 的一个子群，转变的性质可以是一级或是二级。这些争议可用于 ErIG 石榴石的情况，我们的结论是，在$T_{comp}\pm$5K 所出现的“伞状结构”相应为二级相变。

石榴石在T_{comp}以上可能是菱面体对称，在T_1和T_2之间会转变为单斜或三斜形式。低于T_2(=54±2K)，磁测量表明，石榴石的[100]轴是易方向，可能是四方对称。三斜(或单斜)对称群是菱面体和四面体群的一个子群，在T_1和T_2的两个转变都具有二级性质。在硅替代的钇铁石榴石和 SmIG 中观测到磁空间群之间的类似转变，而 SmIG 不具有抵消温度，但显示出易磁化方向的变化。

· p. 63 ·

最后，对于重稀土 RIGs，实际出现的T_{comp}源于交换作用(其数值依赖于 c-a，d 的超交换作用)。接近和在T_{comp}的相变可用弱各向异性的贡献来解释(Budkowski 等，1989)。再者，出现“伞状结构”也是源于各向异性(Tchéou，1972)。

比热和线热膨胀系数是由晶格和磁致伸缩联合贡献所致，这里所说的晶格是指铁和稀土次晶格的合作用结果。磁致伸缩引起各向异性。描述晶场各向异性的单离子模型，对 YIG 和 GdIG 的数据，可以给出很好的拟合(Sayetat，1975)，但不能解释 TbIG 的磁致伸缩特性(Sayetat 等，1984)。不计及各向异性的起源时，在 GdIG 和 TbIG 中观测到 $a(T)$和 $\alpha(T)$的类似行为。这两个石榴石的基本区别在于，TbIG 有很大的菱面体畸变，GdIG 基本是立方结构，其原因与其说是它的本质，还不如说是由于磁致伸缩所致。

8.6 尖晶石铁氧体

8.6.1 尖晶石结构

8.6.1.1 概述

具有或接近尖晶石结构的材料的一般分子式为 AB_2O_4，A 和 B 是较小的金属离子，处在较大的氧离子组成的间隙位置(O^{2-} 离子半径为 1.32 Å)，以形成紧密堆积的面心立方晶格。

铁氧体，普遍式为 $MeOFe_2O_3$ 或 $Me^{II}Fe_2^{III}O_4$ 的氧化物，其中 Me^{II} 为二价阳离子，如 Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Cd，Mg（$0.5Li^{I}+0.5Fe^{III}$），Fe^{III} 是三价阳离子，和天然尖晶石($MgFe_2O_4$)结晶构造相同，后者是由 Bragg(1915a，b)确定的。空间群是立方(O_h^7-$F3dm$)，并具有八重位子(a)，由 8 个金属离子占据(International Tables for Crystallography，1983；Wyckoff，1953)，这就是

$$0\,0\,0,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$$

16 重位子(d)由 16 个金属离子占据，这就是

$$\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8},\frac{5}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8},\frac{7}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{7}{8},\frac{7}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{5}{8}$$

32 重位子(e)由 32 个氧离子占据，这就是

$$u\,u\,u,u\,u\,\dot{u},\qquad \frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}+u,$$

$$\bar{u}\,u\,\bar{u},\,u\,\bar{u}\,u,\qquad \frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}-u$$

并具有下述平移

$$+(0\,0\,0,0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)\text{和 } u=\frac{3}{8}$$

• p. 64 •

一个晶胞中含有 8 个分子；每有一个氧原子就会有一个被氧原子包围的八面体空位，和两个被氧原子包围的四面体空位，前一种位子只有一半被金属离子占据，后一种位子只有 1/8 的空位被金属离子占据，因而在晶胞中形成 8 个四面体位子和 16 个八面体位子被占据。

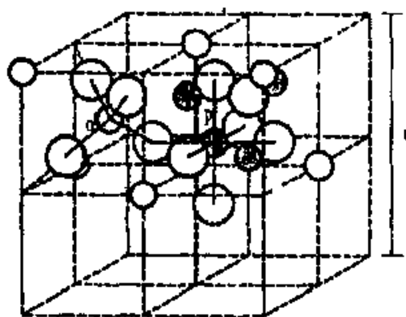


图 8-48 表示离子在两相邻/1/8 方块位子的尖晶石单胞；连接离子的直线表示金属的四重和六重配位。大圆：氧离子；划线的小圆：八面体金属离子；未划线的小圆：四面体金属离子(Gorter，1954)

为了给出一个比较简单的结构图像，通常可将立方晶格分成两个不同的群，各自含有 4 个边长为 $a/2$ 的叫做 1/8 立方体，在图 8-48 中示出了两个相邻的 1/8 方块，每个小方块含有 4 个氧离子。它们都在一个方块中，并处在主对角线上，其间距是两顶角上的二价离子间距的一半，在左边的方块的中心有

一个金属离子(见图 8-48),即(8a)位子,处在氧离子四面体中心(四面体或 A 位)。右边的方块中有 4 个金属离子在(16d)位子,每个都被 6 个氧离子包围(八面体或 B 位)。尖晶石结构的不同特征都示于图 8-48 到图 8-52 中。[这一段原文的部分描述不太明确,译者作了改进]

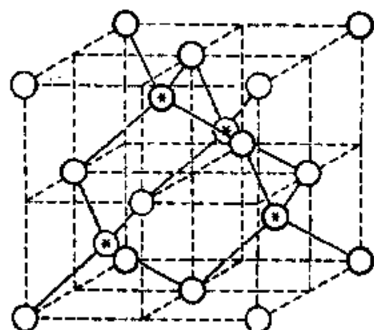


图 8-49　只表示金属离子在四面体位子的尖晶石单胞,打星号的离子具有超结构排列(Gorter,1954)

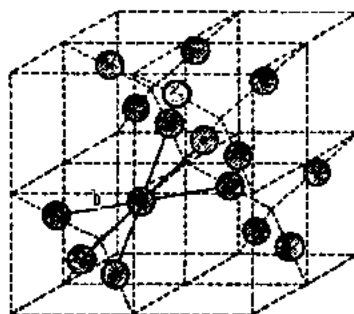


图 8-50　只表示金属离子在八面体位子的尖晶石单胞。打星号的离子具有超结构排列(Gorter,1954)

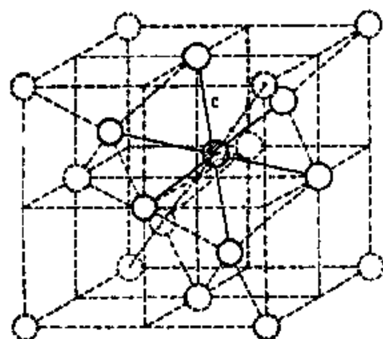


图 8-51　表示尖晶石结构中 1 个八面体与 6 个四面体近邻(实线所划的圆)(Gorter,1954)

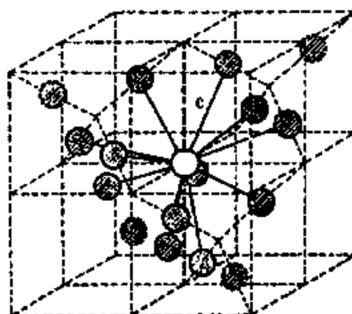


图 8-52　表示尖晶石结构中 1 个四面体与 12 个八面体近邻(实线所划的圆)(Gorter,1954)

每个 A 离子有 12 个 B 型近邻,每个 B 离子被 6 个最近邻四面体离子包围。r_{AB},r_{AA}和r_{BB}的最短距离,分别等于$(a/8)\sqrt{11}$(0.414a),$(a/4)\sqrt{3}$(0.432a)和$(a/4)\sqrt{2}$(0.353a)。最近邻的 Me-O 间距,在四面体为 0.216a,在八面体为 0.25a。

一些作者给出了尖晶石结构的详细描述(Gorter,1954;Smit 和 Wijn,1959),这里只给出其一般的描述。在结束此简短的序言时要指出的是:(i)金属离子和氧离子数的比例为 3/4;(ii)对"理想的"尖晶石结构,$u=3/8$。实际的 u 要略大一点[Me-Me 和 Me-O 的距离是 Gorter(1954)给出的]。

· p. 65 ·

8.6.1.2　尖晶石中阳离子的分布

在 $MeMe'_2O_4$ 尖晶石中阳离子的分布如下:

-正型:Me 阳离子处在四面体位子,两个 Me′阳离子处在八面体位子。为了表明离子

的分布，常用方括号表示八面体位子，如 $Zn[Fe_2]O_4$。

-反型：在这种情况，Me 和一个 Me′阳离子处在八面体位子，另一个 Me′阳离子处在四面体位子，其排列如 Me′[MeMe′]O_4 形式，其中 Me 是 Mn^{2+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+} 或 Mg^{2+}。

-混合型：即 $Me'_{1-x}Me_x[Me_{1-x}Me'_{1+x}]O_4$：$x$ 常称为反型参数。要注意的是，不能将 x 看成是尖晶石的内禀性质，因为它随热处理而变化很大。例如 $NiMn_2O_4$，经缓慢冷却，$x\approx 0.93$，而在 950℃回火并快冷到室温情况时，却小于 0.75。

8.6.1.3　尖晶石中的金属离子

在早期对尖晶石的研究中，很多不同的金属离子都能替代到尖晶石结构中去，它与替代离子的半径有关，一般在 0.44Å 到 1Å（Ag^+除外），如表 8-17 所示。这是从一般的分子式 $Me_{n_1}^{+\nu_1}Me_{n_2}^{+\nu_2}O_4$ 归纳出的，其中 $n_1+n_2=3$，$n_1\nu_1+n_2\nu_2=8$（ν_1 和 ν_2 代表金属离子的价）。在表 8-17 中总括地给出了已经发现的出现在尖晶石中的阳离子的半径大小。表8-18中给出了尖晶石中含有一价、二价、三价和四价阳离子类型的几个例子。此外还有只具有三价离子和加上晶格空位的尖晶石，其分子式为 $Me^{III}_{8/3}\square_{1/3}O_4$（□代表晶格空位）（即 γ-Fe_2O_3，γ-Al_2O_3）。最后，Se^{2+}（或 S^{2-}）可替代 O^{2-}，例如 $ZnCr_2Se_4$。

表 8-17　在尖晶石中根据价 ν 得到的离子半径(r)

$\nu=1$		$\nu=2$		$\nu=3$		$\nu=4$		$\nu=6$	
Ion	r(Å)	Ion	r(Å)	Ion	r(Å)	Ion	r(Å)	Ion	r(Å)
Li^+	0.78	Mg^{2+}	0.78	Al^{3+}	0.57	Ti^{4+}	0.69	Mo^{6+}	0.62
Na^+	0.98	Ca^{2+}	1.06	Ti^{3+}	0.69	V^{4+}	0.65	W^{6+}	0.63
Ag^+	1.13	Mn^{2+}	0.91	V^{3+}	0.65	Mn^{4+}	0.52		
		Fe^{2+}	0.83	Cr^{3+}	0.64	Ge^{4+}	0.44		
		Co^{2+}	0.82	Mn^{3+}	0.70	Sn^{4+}	0.74		
		Ni^{2+}	0.78	Fe^{3+}	0.67				
		Cu^{2+}	0.85	Ga^{3+}	0.62				
		Zn^{2+}	0.82	Rh^{3+}	0.68				
		Cd^{2+}	1.03	In^{3+}	0.93				

表 8-18　包含不同价的阳离子的尖晶石的例子

Valency of metal ion	Examples
1－3	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$；$Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$
1－4	$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$
1－6	Ag_2MoO_4；Na_2WO_4
2－3	Ferrites，chromites，aluminates of divalent metals
2－4	Germanates Fe_2GeO_4；Co_2GeO_4

• p. 66 •

在前面已经指出，氧参数 u 比 3/8 稍大，因为氧离子从其理想的位子（沿[111]方向），朝离开四面体最近邻移动。随之，“理想”结构情况的八面体本具有 4 个三重轴，现只剩下 1 个三重轴了。对超交换作用来说，Me-O 和 Me-O-Me 的间距起重要作用，在图 8-53 中示出了 10 个 Me-O-Me 三角构形，其中最短间

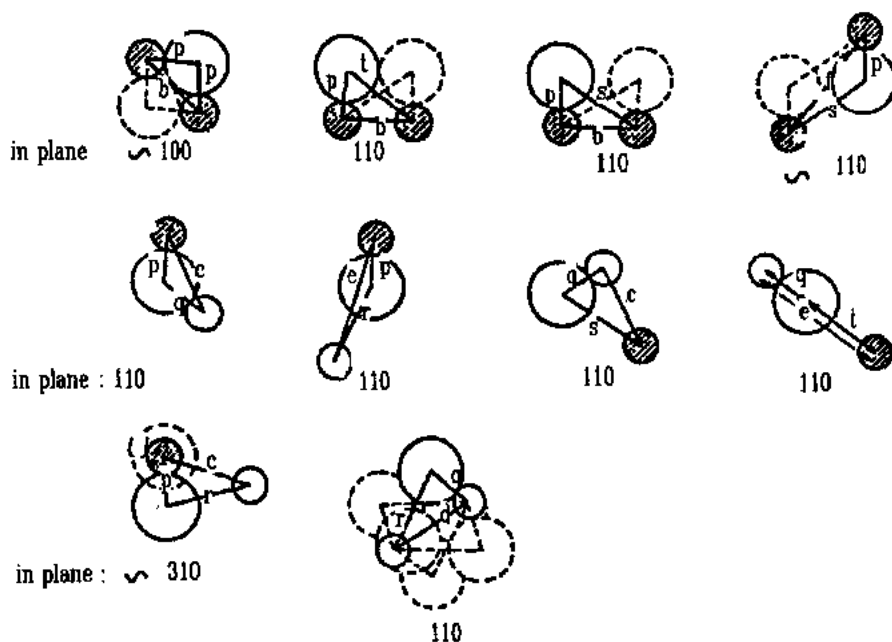


图 8-53 尖晶石晶格中 Me-O-Me 的不同构形，至少含有一个最短间距 p 和其他间距，见表8-19(Gorter，1954)

距用 p 表示，其他的用 q、r、s 和 t 表示，这些间距作为 $\delta=u-3/8$ 的函数，在表8-19中给出(Gorter，1954)。

表 8-19 尖晶石晶中离子间距与 $\delta=u-3/8$ 的关系

Me-O distances	Me-Me distances
$p=a\sqrt{\frac{1}{16}-\frac{1}{2}\delta+3\delta^2}$	$b=\frac{1}{4}a\sqrt{2}$
$q=a\left(\frac{1}{8}+\delta\right)\sqrt{3}$	$c=\frac{1}{8}a\sqrt{11}$
$r=a\sqrt{\frac{1}{6}\ \frac{1}{4}+\frac{1}{4}\delta+3\delta^2}$	$d=\frac{1}{4}a\sqrt{3}$
$s=a\sqrt{\frac{3}{16}+\frac{1}{2}\delta+3\delta^2}$	$e=\frac{3}{8}a\sqrt{3}$
$t=a\left(\frac{1}{4}-\delta\right)\sqrt{3}$	$f=\frac{1}{4}a\sqrt{6}$

有趣的是，晶格畸变可认为是由 Jahn-Teller 效应感生的。

• p. 67 •

8.6.1.4 长程阳离子序(超结构)

最初认为，如一个次晶格中含有一种以上阳离子，则在该次晶格中阳离子的分布是无规的(Barth 1932)，后发现长程阳离子序，或超结构(Gorter，1954；Blasse. 1964；Vandenberghe 等，1980)。至少发现五种类型，在 A 位中为 1∶1 或 1∶3，在 B 位中为 1∶1，1∶3 或 1∶5。这种长程阳离子序与金属中的有序/无序相似，有些奇怪的是，在尖晶石化合物中的这个效应并没有成为关注的研究课题(虽然在金属中有序-无序转变对相应的物理性质的影响比在尖晶石中大得多)。

8.6.1.5 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 中的阳离子序

锂铁磁尖晶石($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$)在微波器件应用上有基础性的重要意义；Craik (1975)在综述中给出了磁性的最重要性质。在温度高于 $T_1\approx T_c$(1008- 1028K)时尖晶石是顺磁性，其晶格结构是反型尖晶石。在 T_1 以下，Li 和 Fe 离子在(16d)位变成有序，并经历结构

转变，成为较低的对称性，可用空间群 $p4_323$ 描述。对不同的空间群，阳离子的分布和相互作用距离示于表 8-20 中。

表 8-20 在 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 中的空间群、阳离子分布和相互作用距离(Dormann 等，1983)

	Space group	Position(type)	Interatomic distance (Å)
Substructure	*Fd3m*	8a(tetrahedral)	Fe-O =1.880(5)
		16d(octahedral)	(Fe,Li)-O =2.025(3)
			O-O =2.933(1)
			-3.071(9)
Superstructure	$P4_332$	8c (tetragonal)	Fe—O in 8c =1.915(5)
			Fe—O in 24e =1.879(3)
		12d (octahedral)	Fe—O in 8c =2.058(3)
			Fe—O in 24e =1.950(3)
			Fe—O in 24e =2.011(3)
		1b(octahedral)	Li—O =2.108(3)

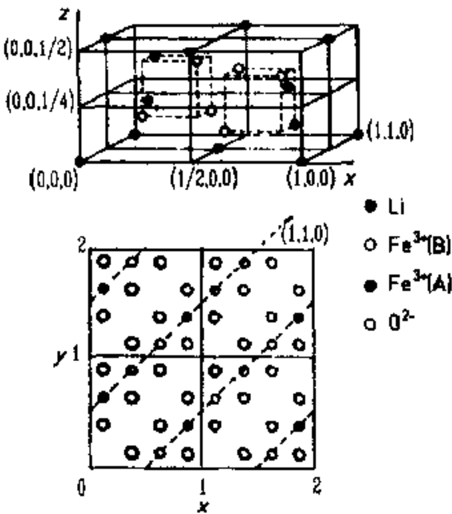


图 8-54 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$：(a)晶胞的一半；(b)$z=1/8$ 处的(110)的截面。注意 B 位上 Li 和 Fe 离子的 1∶3 序(Dobrzynski 和 Przystawa，1981)

看来，在有序相中 Li 和 Fe 离子分别占据一个规则的和畸变的八面体位子。在 Néel 温度(913K)以下形成铁磁序。

· p. 68 ·

当两种离子的比为 1∶3 时，可将 $Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]O_4$ 看成类似于 $Ni_3Mn(Cu_3Au)$ 型合金。借助于对长程序参数的温度特性的研究，Brunel 和 De Bergevin(1964，1970)发现，有序-无序转变具有一级相变的性质。早先在 T_1 附近观测到的晶格膨胀滞后进一步证明了这一结论(Kato，1958)。图 8-54 示出了晶胞的一半、以及 $z=1/8$ 的(110)截面，在此面上清楚地示出了八面体位子上的 Li 和 Fe 离子的 1∶3 比例(Dobrzynski 和 Przystawa，1981；De Bergevin 和 Brunel，1966)。

为了解释这一转变，我们只需要考虑分布在八面体中的磁离子晶格(Anderson，1956)。B 次晶格是由八面体单元构成的，如果在有序相的一般性分子式是 $A[P_{1/2}Q_{3/2}]O_4$，每个这样的八面体单元中含有一个 P 和三个 Q 离子。Anderson(1956)曾指出，B 次晶格是一个反常的晶格，它可能形成完全的短程序，仍保留有限熵。在这样的系统中，只有最近邻的力不可能产生长程序。要指出的是，甚至库仑力在产生长程序方面也只起很小的作用，最重要的一点是，第一近邻序参数在无序乃至有序态时是相同的，在 T_1 时其第二近邻序参数才突然改变。据 Anderson 的理论，显然，在这两种态中，每个八面体中只含有一个 P 离子，它们彼此只能作为第二或第三近邻存在。

· p. 69 ·

考虑近邻原子所有可能的构形，Anderson 的限制可归并到 Yvon(1945)早期的理论中[几年后由 Fournet(1953)作了改进]，此理论先前在研究Cu_3Au合金时取得成功。长程序参数的温度关系与从自由能的关系得到的实验结果(Vandenberghe 等，1980)有合理的一致性。此外，有序-无序转变还借助于 Landau 理论进行了讨论。结论是，Li 的有序和结构变化是同时的，转变的一级特征源于自由能表达式的三次方项(Dobrzynski 和 Przystawa，1981)。

8.6.1.6　结论

上面所描述的模型与所得到的实验数据是一致的，如一级相变、晶格膨胀的滞后，等等。不过，要指出的是，还没有提出过相变的动态分析，并且所有的模型只能是进一步分析的出发点。晶体学结构精确化和 Mössbauer 谱测量显示出，在无序形式中总存在短程序(Dormann 等，1983)，在后来的工作中，基于三个Fe_B和两个Fe_A不等价磁位子，Mössbauer 谱也作了说明。显然，这个领域仍有待于理论和实验的进一步研究，特别是对有序-无序转变的热力学性质的研究。

8.6.2　尖晶石的磁性

8.6.2.1　$Me^{II}Fe^{III}O_4$铁氧体的磁矩

早期确定的铁氧体$Me^{II}Fe^{III}O_4$的饱和磁矩，在一级近似上肯定了 Néel 的假说，其中Me^{II}为二价金属离子，如铜、镍、钴、铁、锰等等。A-B 相互作用比 A-A 和 B-B 互作用大得多。两种类型的磁离子 A 和 B 形成了磁次晶格，它们相应的磁化强度在绝对温度零度时都变成饱和，但符号彼此相反。

一些选定的尖晶石的饱和磁矩示于表 8-21 中；列出的前六个铁氧体是反型的：$Fe^{III}[Me^{II}Fe^{III}]O_4$(见 8.6.1.2 节)。两个$Fe^{3+}$离子的磁矩彼此抵消，铁氧体的磁矩简单地等于$m_{Me(II)}$。考虑到下述事实，即磁矩只源于自旋，理论给出磁矩$m_{Me(II)}=2S_{Me(II)}$。后者的这些数值也列于表 8-21 中，除了钴和铜的情况，都与实验确定的磁矩符合很好(还可看图 8-55 的左纵轴)。

• p. 70 •

锂铁磁尖晶石在特性上也是完全反型的。基于$Fe[Li_{0.5}Fe_{1.5}]O_4$离子分布，计算出的每个分子的磁矩等于$2.5\mu_B$，与测量值符合很好，并确认$m_{Fe(III)}$等于预期的$5\mu_B$。

中子衍射研究确认了纯铁氧体 A 和 B 位中的磁矩反平行的 Néel 模型，但在理论计算与测量到的磁矩之间仍存在差异(见表 8-21)，有两个可能的理由：(i)Me^{II}离子的轨道对磁化强度的贡献未能考虑而忽略了，以及晶场效应变得重要(见 8.1.1 和 8.2.2.3 节)；(ii)所讨论的铁氧体不是严格的反型，必须考虑离子的分布。

表 8-21　一些尖晶石的实验和理论(左行)的饱和磁矩

	$M(\mu_B)$[a]	$2S_{Me(II)}$
$MnFe_2O_4$	5.0—4.40	5
$FeFe_2O_4$	4.2—4.08	4
$CoFe_2O_4$	3.3—3.9	3
$NiFe_2O_4$	2.3—2.40	2
$CuFe_2O_4$	1.3　1.37	1
$MgFe_2O_4$	1.1—0.86	1.1
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	2.6	2.5

[a] Range of values found in the literature.

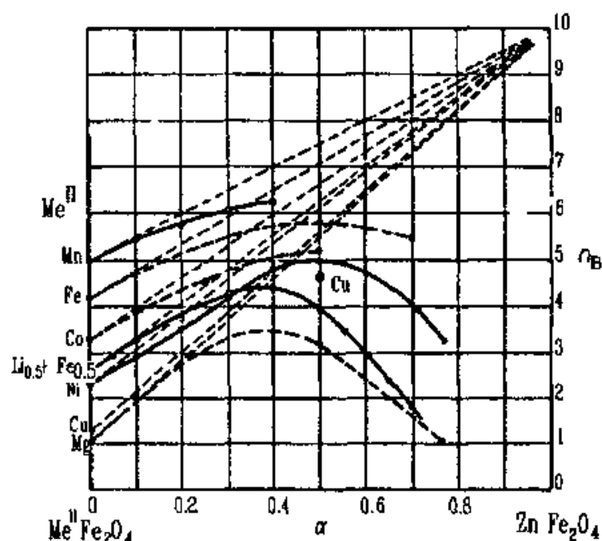


图 8-55 不同混合锌尖晶石铁氧体 $Me^{II}_{1-\alpha}Zn_\alpha Fe_2O_4$ 的绝对饱和磁矩与锌含量 α 的关系(结果取自 Gorter,1950a,b)

8.6.2.2 $Me^{II}_{1-\alpha}Zn_\alpha Fe_2O_4$ 型混合铁氧体的磁矩和自旋值

锌-混合铁氧体为 Néel 的假说提供了另一个明确无误的证明,其中有 α 分量的 Me^{II} 离子被等量的 Zn^{2+} 离子替代。如我们假定 Zn^{2+} 离子只占据 A 位,混合铁氧体的分子式为



$$Zn_\alpha Fe^{III}_{1-\alpha}[Me^{II}_{1-\alpha}Fe^{III}_{1-\alpha}]O_4 \qquad (8\text{-}65)$$

可以看到,αMe^{II} 离子被 αZn^{2+} 离子替代,给出铁氧体磁矩的表达式为

$$M(\text{混合铁氧体}) = gS\mu_B + \alpha(10 - gS)\mu_B \qquad (8\text{-}66)$$

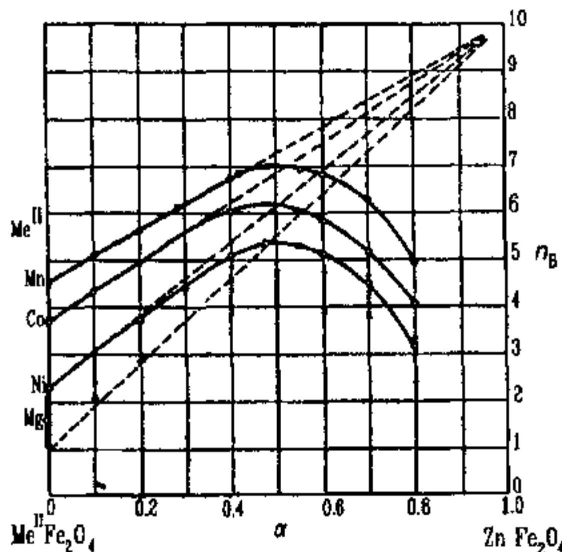
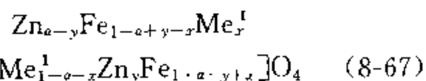


图 8-56 不同混合锌尖晶石铁氧体 $Me^{II}_{1-\alpha}Zn_\alpha Fe_2O_4$ 的绝对饱和磁矩与锌含量 α 的关系(结果取自 Guillaud,1951a、b)

其中 g 和 S 分别是 Me^{II} 离子的 Lande 因子和自旋值(示于图 8-55 和图 8-56)。这些论断已被 Gorter(1950a,b),Guillaud 和 Roux(1949),Guillaud 和 Creveaux(1950)以及 Guillaud(1951a,b)对 $Mn_{1-\alpha}Zn_\alpha Fe_2O_4(\alpha<0.4)$ 的实验证实。

• p. 71 •

实际上 Zn^{2+} 离子的分布很复杂,考虑了 Zn^{2+} 离子占 B 位和 Me^{II} 离子占 A 位后,一般分子式变为



$$Zn_{\alpha-y}Fe_{1-\alpha+y-x}Me^{II}_x \cdot [Me^{II}_{1-\alpha-x}Zn_yFe_{1+\alpha-y+x}]O_4 \qquad (8\text{-}67)$$

其中 x 和 y 分别表示实际上 Me^{II} 离子占 A 位和 Zn^{2+} 离子占 B 位的分数。

阳离子分布与温度有关,慢冷和淬火样品之间的不同常常也很重要(见

Pauthenet,1952)。例如 Ni-Zn 铁氧体的磁矩与 α 关系曲线的曲率用存在倾斜磁结构来解释(此观点将在 8.6.2.5 节进一步讨论)。

8.6.2.3 尖晶石铁氧体中的交换常数

应用类似于前面描述铁石榴石的经验方法,一些作者讨论了磁有序尖晶石铁氧体体系中的超交换作用(Néel,1984;Srivastava 等,1979;Srivastava 和 Aiyar,1987;Dionne,1974;Doinne 和 West,1987)。应用 Anderson (1959)发展的超交换作用模型和分子场近似,分析了自发磁化和顺磁相磁化率的温度变化的详细实验数据。其结果汇总在图 8-57 中。

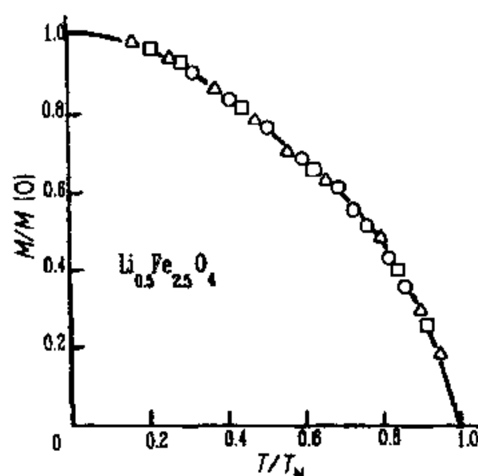


图 8-57 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$:实验(线)和理论(点)的约化的磁化强度与温度关系。点是用表 8-23 给出的交换常数 J_{AA},J_{AB}和 J_{BB}计算出的(Srivastava 等,1979);○:Srivastava 等,(1979);△:Dionne (1970,1971,1976);□:Rado 和 Folen(1960)

2-次晶格模型

Néel(1948)首次尝试采用 2-次晶格模型来了解尖晶石铁氧体的磁性。在反型尖晶石中,B 位中有两种磁离子,尽管晶场对二价和三价的离子影响很不同,Néel 假定 A-A 和 B-B 互作用可用一个独特的平均常数来描述。这些结果示于表 8-22 中。

表 8-22 尖晶石铁氧体中的超交换常数(用 K)(Néel,1948)

Ferrite	J_{AA}	J_{AB}	J_{BB}
Fe_3O_4	−17.7	−23.4	+0.5
$NiFe_2O_4$	−9.1	−30.0	−8.4
$Zn_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$	−20.9	−29.4	−9.5
$Zn_{0.4}Fe_2Ni_{0.6}O_4$	−61.8	−35.5	−10.6

这一模型被一些作者用来确定一些铁氧体的交换常数(Rado 和 Folen,1960;Blasse,1964;Volkova 和 Goryaga,1971;Anderson,1963)。

• p. 72 •

不幸的是,这种方法所确定的交换常数与交换理论所断言的不一致。例如,对 A-A 作用来说,尽管金属-氧间距较大,以及交叠的角度比 B-B 作用还不利,但从表 8-22 中可看到,J_{AA}比 J_{BB}大。另一方面,多于一组以上的交换常数可拟合实验测定的 M_S-T 曲线,如图 8-57$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 的情况(J_{ij}用表 8-23 所给的值)。在此图中示出了 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 约化的理论和实验的磁化强度随温度变化曲线。实验曲线用实线表示,表示 $M/M(0)$数值的点,是根据不同作者假设用 2-次晶格近似给出的一组 J_{AA},J_{AB}和 J_{BB}计算出的。可以看到,用三组交换常数拟合的结果都与实验一致。在表 8-23 中可看到,其数值很不同,这个事实说明,仅用 T_N 之下约化的磁化强度随温度的变化关系是不能确定出一组最佳 J_{ij}数值的。更为合理的是选择同时适合 M 和顺磁磁化率数据的一组 J_{ij}参数。

表 8-23　$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$：不同作者得到的交换常数的比较(用 K)

Reference	J_{AA}	J_{AB}	J_{BB}
Rado and Folen(1960)	−19.5	−24.0	−10.6
Dionne(1970,1971,1976)	−28.0	34	−15
Srivastava et al. (1979)	−20	−29	−8

3-次晶格模型

由于 Néel 的模型未能成功地获得与理论一致的 J_{ij}值，人们用 3-次晶格模型作了更实际的考虑，B 位进一步分成两个次晶格，即 B′和 B″。对于具有 Néel 型自旋序的反型铁氧体，在计算每个次晶格的磁化强度与温度关系的 Brilluion 函数中引入了 6 个分子场系数(相应为 A-A，A-B′，A-B″，B′-B′，B′-B″和 B″-B″)(见图 8-58)。应注意，虽然计算了顺磁磁化率，但未考虑晶场效应。最后所得的表达式很复杂，这儿就不再赘述，读者可在 Srivastava 等人的论文(1979)中找到。

表 8-24 列举了一些不同铁氧体的交换常数值，除 Mn 铁氧体外，所有的都是反型尖晶石结构，可以看到：(i)晶格参数变化很小(除 Mn 外)，键角和键长实际上保持为常数。因此，交换常数变化较大是由于磁离子的电子态变化所致；(ii)计算时所用的自旋序为第

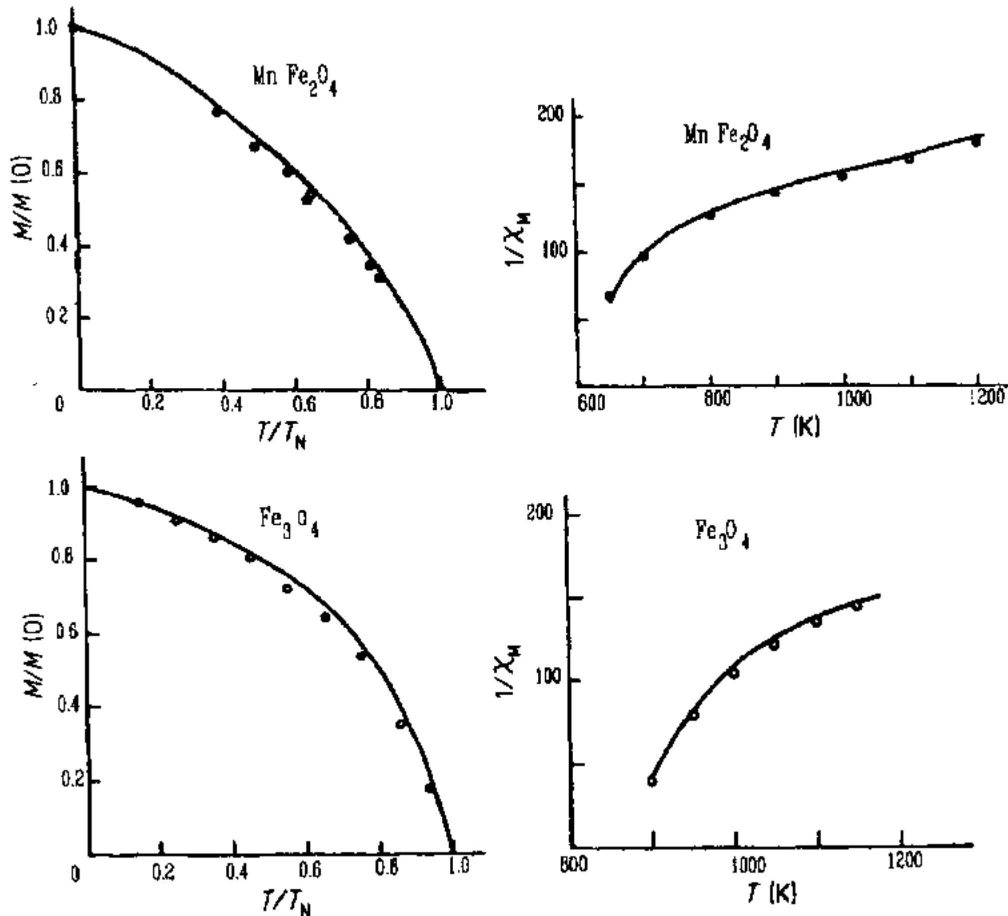


图 8-58　不同尖晶石的约化的磁化强度随温度的变化和 T_N 之上磁化率倒数随温度的变化。用表 8-24 所给出的交换常数得到了理论计算的曲线(Srivastava，1979)

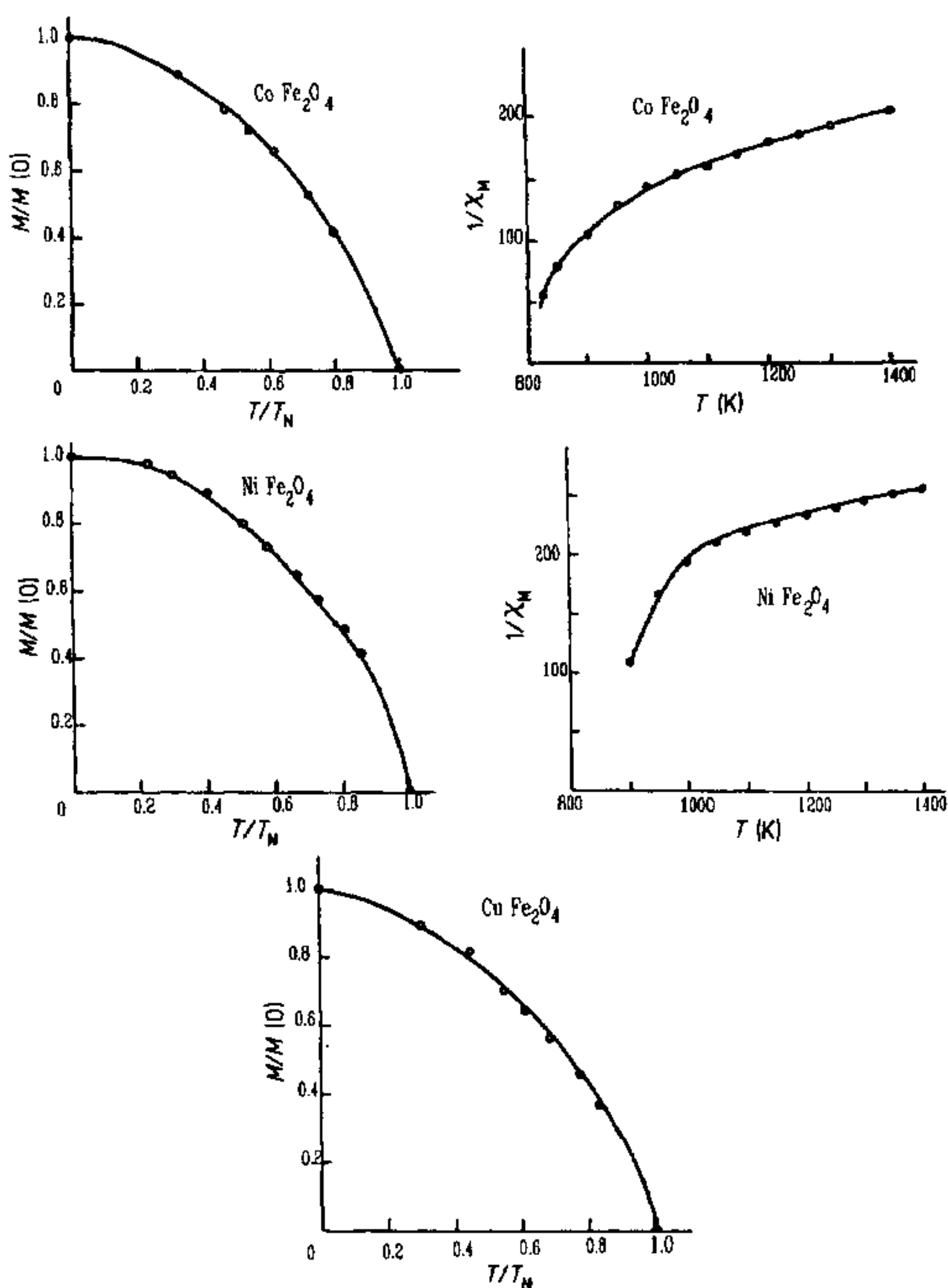


图 8-58(续)

一 Néel 型。从 Néel 型转变到 Yafet-Kittel(YK)型的条件是

• p. 73 •

$$\cos\alpha_{\mathrm{YK}} = \frac{S_{\mathrm{A}}S_{\mathrm{B'}}n_{\mathrm{AB'}} + S_{\mathrm{A}}S_{\mathrm{B''}}n_{\mathrm{AB''}}}{S_{\mathrm{B'}}^{2}n_{\mathrm{B'B'}} + S_{\mathrm{B''}}^{2}n_{\mathrm{B''B''}} + 2S_{\mathrm{B'}}S_{\mathrm{B''}}n_{\mathrm{B'B''}}} \tag{8-68}$$

表 8-24 中所列举的数值都导致这些铁氧体中 Néel 型自旋序,都与中子衍射实验结果一致。

表 8-24 基于 3-次晶格模型,不同铁氧体的超交换常数(K 为单位);**还给出了每个铁氧体的晶格参数 a**

	J_{AA}	$J_{AB'}$	$J_{AB''}$	$J_{B'B'}$	$J_{B'B''}$	$J_{B''B''}$	a(Å)
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	−20		−29			−8	8.332
$MnFe_2O_4$	−14.6	19.1				−10	8.512
Fe_3O_4	−21	−23.8	−28	48.4	−13.2	−10	8.392
$CoFe_2O_4$	−15	22.7	−26	46.9	−18.5	7.5	8.380
$NiFe_2O_4$	−15	−27.4	−30.7	30.0	−2.7	−5.4	8.332
$CuFe_2O_4$	−15	−28	−24	20	−6	−8	8.372

在结束 3-次晶格模型的表述时,应着重指出的是,所有磁性都是用多晶体得到的。据我们所知,只有少数实验是用单晶进行的,因为要得到性能好的大单晶比较难。对钴铁氧体单晶进行了磁化强度的测量,并确定了一组新的分子场系数(Guillot 等,1988)。在此研究中,令人惊奇的发现是,文献中所报道的顺磁温度表示是错的。还有,Co^{2+}离子自旋数值的选取会影响J_{ij}的值(见表 8-25)。根据 Néel 模型的贯用符号,J_{ij}的三个值必须是负的,然而,这不符合钴-鈷(B′-B′)相互作用的情况。最后,尽管有很多实验的研究,但仍缺乏对超交换作用的定量了解,Néel(1952)的看法:对具有自旋比 1/2 大而不同的两种原子,和具有 9 个不同交换积分的尖晶石问题,我们想要立刻得到它们的解,这是非常不可能的。这一观点今天仍然是正确的。

表 8-25 在纯钴尖晶石铁氧体单晶中,不同自旋值的交换常数(单位为 K)

	s=1.97	s=1.77	s=1.5
J_{AA}	−16.6	−18	−15
$J_{AB'}$	20.4	−21.7	−22.7
$J_{AB''}$	−24.5	24.9	−26
$J_{B'B'}$	41.5	46.5	46.9
$J_{B'B''}$	−23.1	−18.5	−18.5
$J_{B''B''}$	8.4	−7.1	7.5

8.6.2.4 尖晶石中的转移积分

Anderson 的理论为得到转移交换积分的近似的估计,提供了一个有用的方法(Anderson,1959)。对只有一个磁离子的简单模型,互作用的强度和 Me-O-Me 角度有关,从 90°最小到 180°最大。相反,超交换作用的强度随 Me-O 间距的增加而迅速降低。这一理论也提供了描述磁有序的可能性。

• p. 71 •

• p. 75 •

应用 Anderson 的理论,两个磁离子间反平行和平行的自旋排列的能量差由下式给出:

$$\Delta E(\uparrow\downarrow - \uparrow\uparrow) = -\sum_k \frac{2b_k^2}{U_k} + \sum_l J_l \tag{8-69}$$

其中对 k 求和遍及超交换作用的不同配位方向,对 l 求和遍及不同铁磁交换项的方向。排斥能 U 和转移积分 b 是超交换能的两个参数。

变换积分可以由下式算出:

$$J_{ij}=\frac{1}{4S_iS_j}\left(\sum_k\frac{2b_k^2}{U_k}+\sum_l J_l\right) \tag{8-70}$$

指出下面的结果是有意义的，对二价离子(Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+})，U_k 近似为 6eV，对三价离子(Fe^{3+},Mn^{3+})为 10eV。

·p.76·

"180°-互作用"($J_{AB'}$和 $J_{AB''}$)

Me-O-Me 180°互作用有两种类型，与 d^5-d^5 或 d^5-d^n 互作用相关的必须区别开。前者可写成

$$d^5\text{-}d^5: J_{AB''}=-\frac{1}{25}\left(\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}+\frac{4b_{\pi\pi}^2}{U}\right) \tag{8-71}$$

其中 U 等于 10eV，$b_{\sigma\sigma}$(或 $b_{\pi\pi}$)是第 i 个电子的 e_g(或 t_{2g})态到第 j 个电子的 e_g(或 t_{2g})态的转移积分。

第二类互作用与电子的数目有关，即

$$d^5\text{-}d^6: J_{AB'}=-\frac{1}{20}\left(\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}+\frac{4}{3}\frac{2b_{\pi\pi}^2}{U}\right) \tag{8-72}$$

$$d^5\text{-}d^7: J_{AB'}=-\frac{1}{15}\left(\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}+\frac{2}{3}\frac{2b_{\pi\pi}^2}{U}\right) \tag{8-73}$$

$$d^5\text{-}d^8: J_{AB'}=-\frac{1}{10}\left(\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}\right) \tag{8-74}$$

$$d^5\text{-}d^9: J_{AB'}=-\frac{1}{5}\frac{b_{\sigma\sigma}^2}{U} \tag{8-75}$$

其中 U 近似为 8eV。用表 8-24 中的 $J_{AB'}$值可得到 $b_{\sigma\sigma}$和 $b_{\pi\pi}$的值，分别为 0.31eV 和 0.18eV。

"90°-互作用"($J_{B'B'}$,$J_{B'B''}$和 $J_{B''B''}$)

用 Anderson 理论，$J_{B'B''}$交换积分对铁磁和反铁磁都有贡献。铁磁互作用包含两个配位的 p 轨道(σ,σ')。这样，就得到了下述的表达式：

$$d^5\text{-}d^5: J_{B''B''}=-\frac{1}{25}\left(\frac{4b_{\sigma\sigma}^2}{U}-\frac{4b_{\sigma\sigma'}^2}{U}\right) \tag{8-76}$$

其中 U=10 eV，和

$$d^5\text{-}d^6: J_{B'B''}=-\frac{1}{20}\left(\frac{5}{3}\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}-\frac{4b_{\sigma\sigma'}^2}{U}\right) \tag{8-77}$$

$$d^5\text{-}d^7: J_{B'B''}=-\frac{1}{15}\left(\frac{4}{3}\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}-\frac{4b_{\sigma\sigma'}^2}{U}\right) \tag{8-78}$$

$$d^5\text{-}d^8: J_{B'B''}=-\frac{1}{10}\left(\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}-\frac{4b_{\sigma\sigma'}^2}{U}\right) \tag{8-79}$$

$$d^5\text{-}d^9: J_{B'B''}=-\frac{1}{5}\left(\frac{1}{2}\frac{2b_{\sigma\sigma}^2}{U}-\frac{1}{2}\frac{4b_{\sigma\sigma'}^2}{U}\right) \tag{8-80}$$

其中 U=8eV。

对于 $J_{B'B'}$，铁磁交换积分 J_π 占优势，其一级近似可表示为

$$d^6\text{-}d^6: J_{B'B'}=\frac{1}{6}(4b_{\sigma\sigma'}^2/U+2J_\pi) \tag{8-81}$$

$$d^7\text{-}d^7: J_{B'B'} = \frac{1}{9}(4b_{\sigma\sigma'}^2/U + J_\pi) \quad (8\text{-}82)$$

$$d^8\text{-}d^8: J_{B'B'} = \frac{1}{4}(4b_{\sigma\sigma'}^2/U) \quad (8\text{-}83)$$

$$d^9\text{-}d^9: J_{B'B'} = \frac{1}{4}(4b_{\sigma\sigma'}^2/U) \quad (8\text{-}84)$$

其中 $U=6\mathrm{eV}$。

最后，转移积分的值 $b_{\pi\sigma}=0.25\mathrm{eV}$，$b_{\sigma\sigma'}=0.122\mathrm{eV}$ 和 $J_\pi=0.025\mathrm{eV}$，表 8-24 中的交换积分就是由这些数值得出的。

"90°-互作用"(J_{AA})

与 $J_{B'B''}$的表示相同，这个交换积分可写成

$$d^5 - d^5: J_{AA} = \frac{1}{25}(4b_{\sigma\sigma}^2/U - 4b_{\sigma\sigma'}^2/U) \quad (8\text{-}85)$$

对 J_{AA}和 $J_{B'B''}$互作用，可假定 $b_{\sigma\sigma'}$相同，因为两个 p 轨道都包括了，相互作用对距离和角度的变化并不很敏感。随后得到 $b_{\pi\sigma}$近似为 0.3eV（比从 B-B 耦合确定的大 20%，这是几何图形变化的结果）。

· p. 77 ·

结论：基于可接受的转移和直接交换作用的数值，Anderson 理论能让我们去解释交换积分的大小和符号。这些不同积分的大小的详细分析可在 Srivastava 等人的工作(1979)中找到。

8.6.2.5 锰和镍铁氧体体系中的分子场系数

在前面几节中详细描述过的分子场模型，成功地给出了宽范围的铁氧体的热磁曲线，然而，仅对一种磁离子所分配在 i 和 j 次晶格上的体系做了分析。如果考虑还有第二种磁离子，即两种磁离子都分布在 A 和 B 次晶格上，尖晶石的化学分子式变为 $Fe_{af}M_{am}[Fe_{bf}M_{bm}]O_4$；$af$ 和 bf 分别代表 Fe 离子占据 A 和 B 位的分数，am 和 bm 分别代表 M 离子占据 A 和 B 位的分数(注意 $af+am=1$，$bf+bm=2$)。

为了把分子场理论应用到 Mn 和 Ni 铁氧体体系，自旋 S_i(或 S_j)的值、光谱劈裂因子 g_i 和分子场系 n_{ij}都假定等于单个离子的平均值，并加以贡献的权重(Dionne，1987)。

将要代入 Brillouin 函数的有关变量为

$$S_A = S_f P_{af} + S_m P_{am} \quad (8\text{-}86a)$$

$$S_B = S_f P_{bf} + S_m P_{bm} \quad (8\text{-}86b)$$

和

$$g_A = g_f P_{af} + g_m P_{am} \quad (8\text{-}87a)$$

$$g_B = g_f P_{bf} + g_m P_{bm} \quad (8\text{-}87b)$$

和

$$N_{AA} = N_{aaff}P_{af}^2 + N_{aamm}P_{am}^2 + 2N_{aafm}P_{af}P_{am} \quad (8\text{-}88a)$$

$$N_{BB} = N_{bbff}P_{bf}^2 + N_{bbmm}P_{bm}^2 + 2N_{bbfm}P_{bf}P_{bm} \quad (8\text{-}88b)$$

和

$$N_{AB} = N_{abff}P_{af}P_{bf} + N_{abmm}P_{am}P_{bm} + N_{abfm}(P_{af}P_{bm} + P_{bf}P_{am}) \quad (8\text{-}88c)$$

$N_{ij,kl}$系数表示平均交换作用，权重几率由下式给出

$$\begin{aligned} P_{af} &= af/(af + am) \\ P_{am} &= am/(af + am) \\ P_{bf} &= bf/(bf + bm) \\ P_{bm} &= bm/(bf + bm) \end{aligned} \quad (8\text{-}89)$$

根据 Lotgering 的工作(1965)，可以假定

$$N_{ij,fm} \approx (1/2)(N_{ij,ff} + N_{ij,mm}) \quad (8\text{-}90)$$

此模型首先用于锰铁氧体体系，简单的原因是 Mn^{2+} 离子可占两种次晶位。不幸的是，在 B 位的磁矩是倾斜的。把 Mn^{2+} 对 B 位的贡献看成常数，才出现非线性排列，它近似等于 cos53°(=0.6)(Simsa 和 Brabers，1975)。

方程(8-88a)—(8-88c)中的 9 个系数(见表 8-26)是从具有不同 Mn 位分布的两个体系的热磁数据(图 8-59)导出的，这两个体系是：

表 8-26 $Mn[Fe_2]O_4$ 和 $NiFe_2O_4$ 的 $N_{ij,kl}$(cm^3/mol)

N_{ij} \ kl	ff	mm(Mn)	fm(Mn)	mm(Ni)	fm(Ni)
N_{AA}	−200	−160	−180		
N_{BB}	−60	−58	−59	−60	−60
N_{AB}	312	62	187	240	276

(i)正型 $Mn[Fe_2]O_4$(Lotgering，1965；Simsa 和 Brabers，1975)。

(ii)部分反型尖晶石，80%的 Mn^{2+} 离子占据 A 位(Gorter，1954；Pauthenet，1952)。

• p. 78 •

用这些系数，研究了 $Mn_{1-y}Fe_y[Mn_yFe_{2-y}]O_4$ 体系中 Mn 位子整个分布范围的磁性，所得结果见图 8-60。

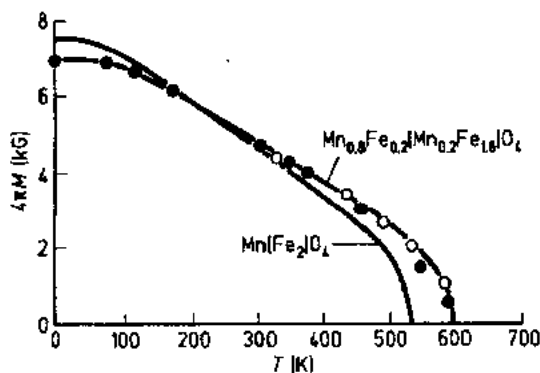


图 8-59 $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Mn_{0.2}Fe_{1.8}]O_4$ 和 $Mn[Fe_2]O_4$：磁化强度随温度变化的计算和实验的比较。●：Gorter，1954；○：Pauthenet，1952；关于 $Mn[Fe_2]O_4$ 的端点取自(Simsa 和 Brabers，1975；Dionne，1988)(1kG=0.1T)

对镍铁氧体，在 Ni^{2+} 离子只分布在 B 次晶位情况下确定了 $N_{ij,kl}$的值。自发磁化随温度变化曲线示于图 8-61，计算时用了表 8-26 的系数值($S_m=1, g_m=2.3$)，并与 Pauthenet(1952)得到的实验数据进行了比较。系数的比值

$$|N_{AA}/N_{AB}| = 0.680, 和\ |N_{BB}/N_{AB}| = 0.204$$

比 Néel 和 Brochet(1950)用顺磁磁化率得到的大得多(分别为 0.20 和 0.15)。这一比较意味着，镍的次晶位内的交换作用可能比我们过去想像的要强得多。

对 Mn-Zn 铁氧体家族，当 Zn^{2+}离子的替代成分低于 0.4 时，前面已观测到磁矩为线性排列。对于图 8-62 所示的曲线，是假定 Mn^{2+}离子在 A 和 B 位的分布分别为 4：1。这

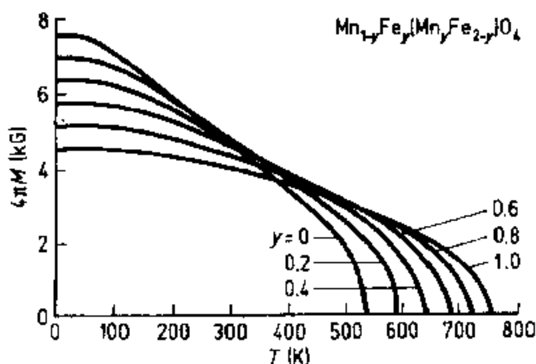


图 8-60 $Mn_{1-y}Fe_y[Mn_yFe_{2-y}]O_4$：不同 y 值的磁化强度随温度变化曲线，计算时所用系数 $N_{ij\mu}$取自表 8-26(Dionne，1988)

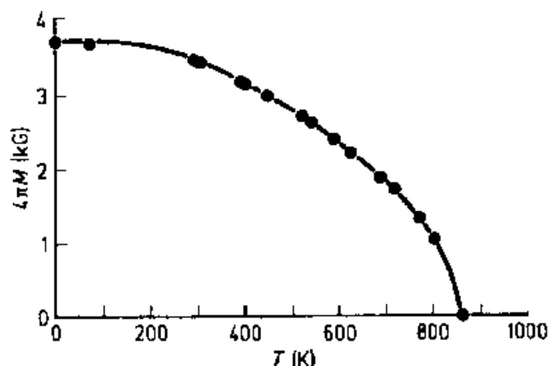


图 8-61 $Fe[NiFe]O_4$：自发磁化的温度关系的计算(实线)与实验(●)(Pauthenet，1952)的比较，计算时系数 $N_{ij\mu}$由表 8-26 给出(Dionne，1988)

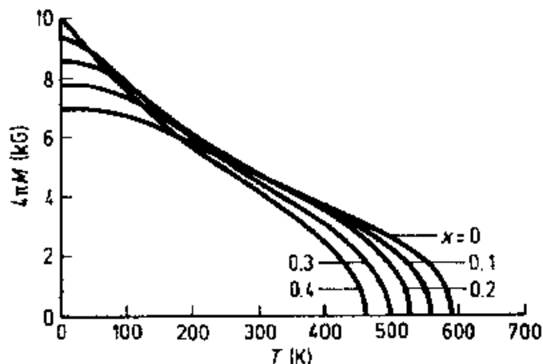


图 8-62 $Mn_{0.8(1-x)}Fe_{0.2(1-x)}Zn_x[Mn_{0.2(1-x)}Fe_{1.8+0.2x}]O_4$：计算的磁化强度与温度的关系(Dionne，1988)

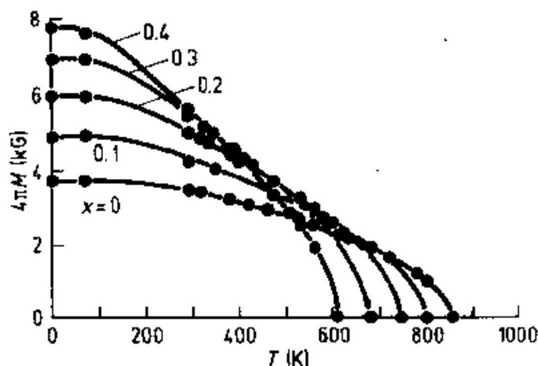


图 8-63 $Fe_{1-x}Zn_x[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$：计算出的自发磁化随温度变化与 Pauthenet，1952 得到的实验数据的比较(Dionne，1988)

与已报道的有限数据(见 Guillaud 和 Creveaux，1950)符合较好。

对 Ni-Zn 铁氧体家族则相反，B-晶格的合磁矩要用经验因子$(1-0.4x^2)$。此外，对 $N_{AA'}$，$N_{BB'}$和 N_{AB}，必须用到 Li-Zn-Ti 铁氧体体系磁稀释修正因子 N_{ij}(见 8.6.2.8 节)。在图 8-63 中给出的曲线是假定较简单分子式 $Fe_{1-x}Zn_x[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$。采用上述假设，在镍家族中的磁稀释效应的描述与实验测量具有合理的一致(Pauthenet，1952)(见图 8-63)。

• p. 79 •

结论：基于分子场理论，对磁石榴石和锂铁氧体发展出的技术，可以用来计算 $Mn[Fe_2]O_4$和 $NiFe_2O_4$ 的热磁特性。另一方面，Dionne(1988)的模型也曾用于研究在 A 次晶位被 Zn^{2+}离子广泛替代情况下，Mn 和 Ni 铁氧体家族的磁稀释效应。

8.6.2.6 锂-锌铁氧体体系

如图 8-64 所示，在每个锂铁氧体分子式中锌原子替代大于 0.4，导致自发磁化降低很大，提出了几个模型来解释这一行为，所有的模型都认为 B 位中磁矩都不是平行排列的(因为存在 Zn，占主导的反铁磁 A-B 互作用降低)。这些模型可分类为(i)部分或全部 B 自旋彼此相对倾斜(Yafet 和 Kittel，1952；Geller，1966)；(ii)一些 B 自旋与 A 自旋平行，

一些 B 自旋是顺磁的(Néel,1950;Nowik,1968)。

• p. 80 •

White 等人(1979)综述了对 Li-Zn 铁氧体体系的实验数据的不同解释。对 z(即每分子中锌原子分数)$\geqslant 0.3$,磁化强度在磁场达到 10T 仍未饱和,$z \geqslant 0.5$ 时,出现第二个线性-磁场区(见图 8-65),这个特性在本质上包含了局域倾斜模型:B 自旋受到的有效交换场,是来自 A 次晶位间的场加上与之呈一定角度的 B-位场的总和,此角度是倾斜角的平均(Rosenwaig,1970)。在 Zn 替代不多的情况下,Rosenwaig 模型给出了与零场磁化强度和高场磁化率实验值合理的一致。在此模型中,重要的参数是 $\delta = J_{BB}/J_{AB}$,即晶格内与晶格间交换常数的比值。然而,Zn 替代较高时,所预言的值就不对了。

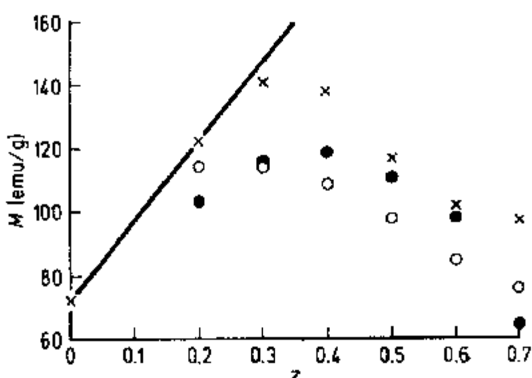


图 8-64 $Li_{0.5-z}Zn_zFe_{2.5-z/2}O_4$:不同锌含量 z 的自发磁化。实验(●)。用 Rosenwaig 模型导出的理论值[(×)$\delta=0.28$ 和(○)$\delta=0.33$]。直线相应为只基于 Fe^{3+} 分布的理论(White 等,1979)

显然,对 Li-Zn 铁氧体,尽管已合理地描述了磁矩倾斜的定性性质,但定量的模型仍不符合实际,特别是在试图解释 Zn 掺杂量大时的高场数据时比较明显。

从自旋波的劲度系数(D)及其温度关系的研究也证实了,要了解 Li-Zn 铁氧体体系的磁特性是困难的。对不同 Zn 含量($z \leqslant 0.4$)的样品,用 Brillouin 散射确定了 D(Wilbert 等,1983)。应用表 8-23 的一组交换常数,Srivastava 和 Aiyar(1987)发现 D 的实验和理论值有很大差别,尚需合理的分析。然而,YIG 和 Fe_3O_4 却与实验符合很好。

• p. 81 •

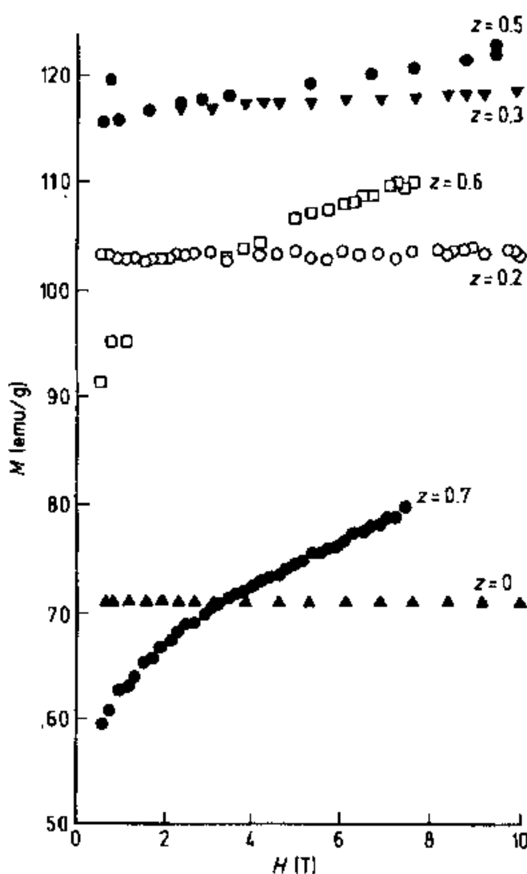


图 8-65 $Li_{0.5-z}Zn_zFe_{2.5-z/2}O_4$:30K 时不同锌含量 z 的高场磁化曲线

锂-锌铁氧体作为"矩形-回线"材料用于毫米波器件。可惜,微观结构不均匀和易碎降低了这种陶瓷的机械强度,在磨加工时尤为突出。一种抗应力含锰的镍-锌铁氧体,作为高机械强度的材料,可替代锂-锌铁氧体(Dionne 和 West,1986,1987)。主要特点是加三价 Mn^{3+} 离子来降低磁致伸缩模效应,即 $Fe^{3+}_{0.65}Zn^{2+}_{0.35}[Ni^{2+}_{0.65}Fe^{3+}_{1.35-x}Mn^{3+}_x]O_4$ 中 x 在 0—0.4 之间。饱和磁化强度(M_s)和剩磁化强度(M_r)随 x 增加而逐渐降低(见图 8-66),但 T_c 变化相对小些(从 $x=0$ 的 663K 变到 $x=0.4$ 的 312K)。观测到的最主要结果是,在 x 为 0.2 范围时,磁滞回线"矩形度"极大和应

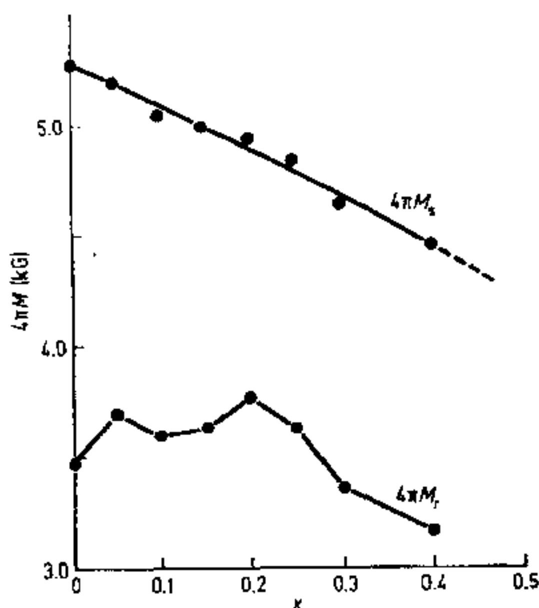


图 8-66　$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_{2-x}Mn_xO_4$：剩磁化和饱和磁化强度随 Mn 含量 x 的变化(Dionne,1987)

力灵敏度极小(Dionne,1987)。这些结果可用单离子-磁致伸缩模型解释，并确认可忽略二价离子的形成。

8.6.2.7　尖晶石铁氧体的高磁化强度极限

上面我们已经提过，尖晶石铁氧体是重要的一类磁性材料，在技术应用中能提供宽范围的磁导率、矫顽力、磁和电损耗。在一些器件中需要高磁化强度，当工作频率升高时，要求铁氧体在室温下的磁化强度高于5000G。

已经证实，用在 Li-Zn-Ti 家族的分子场模型(见 8.6.2.8 节)，可用来计算所有替代位分布的复合铁氧体的热磁曲线(Dionne 和 West，1987)。曾分析过分子式 $Fe^{3+}_{1-x}Q_x[Fe^{3+}_2]O_4$(Q 是 A 位的非磁性掺杂，即 Zn^{2+})中每个磁离子只是 Fe^{3+} 的情况。对此理想的情况，计算了室温磁化强度和居里温度，在 $x\approx0.1$时的 $4\pi M$ 值为 8000G，代表了绝对的极限，相应的 T_N 为 1050K(图 8-67)。

更实际的是单价离子家族 $Fe^{3+}_{1-x}A^{1+}_x[B^{1+}_{0.5-x}Fe^{3+}_{1.5+x}]O_4$，其中 A 和 B 代表 Li 和 Na(也可能是 Cu)的复合，也讨论了其他成分的可能性。在图 8-68 中，计算了这一系列的磁化强度随温度的变化，在 300K 给出 $4\pi M$ 值的极限为 6500G，相应的 T_N 为 700K($x=0.4$)。

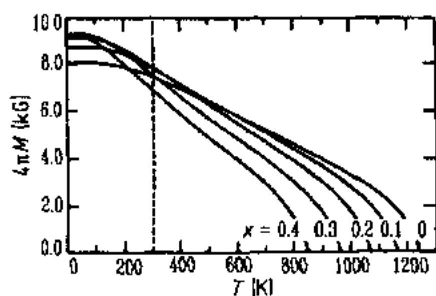


图 8-67　理想的尖晶石结构 $Fe^{3+}_{1-x}Q_x[Fe^{3+}_2]O_4$：不同 x 值的磁化强度与温度关系曲线(Dionne 和 West，1987)

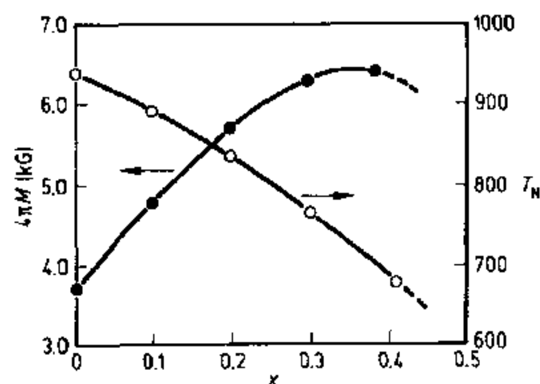


图 8-68　$Fe^{3+}_{1-x}A^{1+}_x[B^{1+}_{0.5-x}Fe^{3+}_{1.5+x}]O_4$ 尖晶石家族的室温磁化强度和 T_N 随 x 的变化(Dionne，1987)

• p. 82 •

8.6.2.8　锂-钛-锌尖晶石铁氧体体系

Li-Ti Zn 铁氧体家族的宏观磁性研究表明，这些尖晶石具有低磁化强度和窄的共振

线宽。相对较高的 Néel 温度(500K)加上低介电损耗,使它们成为微波器件中有用的铁氧体。

替代后铁氧体的分子式为

$$Li_{0.5(1+t-z)}Zn_zTi_tFe_{2.5-0.5(3t-z)}O_4 \tag{8-91}$$

其中 Ti^{4+} 离子(t)和 Zn^{2+} 离子(z)替代到 Li 铁氧体中。Ti 原子只占据 16B 位,Zn 原子都在四面体中。作上述假定后(Blasse,1964),Li^{1+} 和 Fe^{3+} 的分布仍未解决。表 8-27 给出了中子衍射测量得到的离子分布的一些例子(Piotrowski 等,1987)。样品 L3 和 L4 中有非常少的 Bi_2O_3,是作为多晶样品的隔离相而存留在晶界中的。对回火(即慢冷)与淬火(即快冷)样品中离子分布和氧参数进行对比后,没有发现热处理对结构有任何影响。例如,由中子衍射得到的 Néel 温度,对回火和淬火样品分别为 450K 和 255K。

表 8-28 中汇集了中子衍射估算的铁离子磁矩所占分量的平均值。

表 8-27 Li-Ti-Zn 尖晶石铁氧体家族中不同氧参数对应的 A 和 B 位中阳离子的分布:a 和 b 分别表示 Mn 和 Bi 原子的分数,t 和 z 分别是 Ti 和 Zn 的含量(Piotrowski 等,1987)

Sample	Composition	Cation distribution	Oxygen parameter
L1	$t=0.95, a, b, z=0$	$Li_{0.441}Fe_{0.559}(Li_{0.534}Fe_{0.516}Ti_{0.95})O_4$	0.2588(2)
L2	$t=1.0, a, b, z=0$	$Li_{0.464}Fe_{0.536}Li_{0.536}Fe_{0.464}Ti_{1.0})O_4$	0.2599(3)
L3(annealed)	$t=1.0, a=0.05,$ $b=0.003, z=0.3$	$Li_{0.285}Zn_{0.3}Mn_{0.05}Fe_{0.364}(Li_{0.564}Fe_{0.433}Ti_{1.0})O_4$ $+Bi_{0.003}O_{0.0045}$	0.2576(3)
L4(quenched)	$t=1.0, a=0.05,$ $b=0.003, z=0.3$	$Li_{0.283}Zn_{0.3}Mn_{0.05}Fe_{0.367}(Li_{0.567}Fe_{0.430}Ti_{1.0})O_4$ $+Bi_{0.003}O_{0.0045}$	0.2556(4)

表 8-28 Li-Ti-Zn 尖晶石铁氧体家族中 A 和 B 次晶格的磁化强度、Fe 离子的磁矩和含磁化强度 μ(Bohr 磁子为单位)(Piotrowski 等,1987)

Sample	L1	L2	L3(annealed)
$\mu(A)$	1.253+0.044	0.897+0.045	0.536+0.045
$\mu(B)$	−0.515+0.053	−0.386+0.047	−0.379+0.052
$\mu(A)_{Fe}$	2.259+0.044	1.674+0.045	1.473+0.045
$\mu(B)_{Fe}$	−1.996+0.053	−1.665+0.047	−1.751+0.052
μ_r	1.864+0.10	0.995+0.10	0.222+0.10

因为 Fe^{3+} 离子在有序 Li 铁氧体中的分布是确定的,采用分子场理论分析了磁次晶格的互作用(Dionne,1974)。在 Li-Ti(Baba 等,1972)和 Li-Zn(West 和 Blankenship,1967)铁氧体中,对每个抗磁离子的替代进行了单独的处理(图 8-69 和图 8-70)。同替代的石榴石中情况一样,次晶格内的系数 N_{AA} 和 N_{BB} 与 Ti^{4+} 和 Zn^{2+} 离子的含量呈线性依赖关系,而发现 n_{AB} 与 Ti^{4+} 离子替代总量的平方有关(表 8-29)。

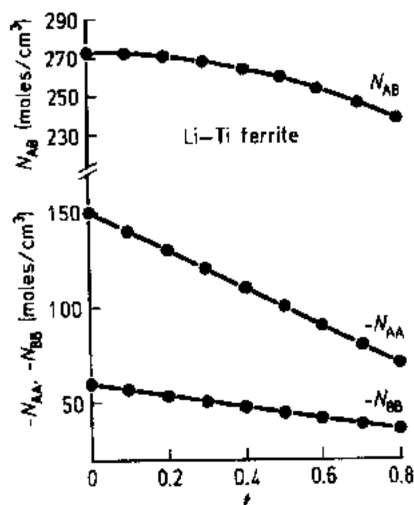


图 8-69　锂钛铁氧体体系：分子场系数与钛含量 t 的关系(Dionne，1974)

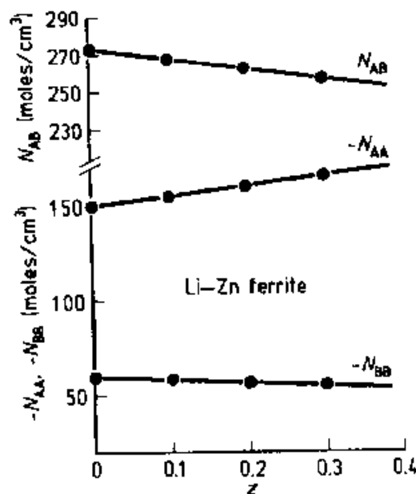


图 8-70　锂锌铁氧体体系：分子场系数与锌含量 z 关系(Dionne，1974)

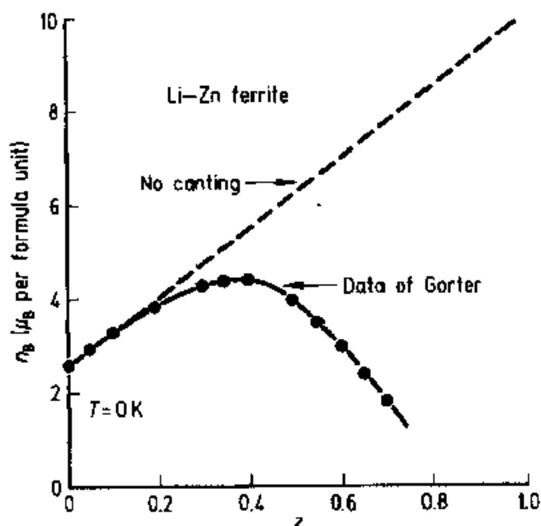


图 8-71　锂-锌铁氧体：0K 时磁矩与锌含量 z 的关系(Dionne，1974)

表 8-29　Li-Ti-Zn 铁氧体体系中分子场系数(mol/cm^3)(Dionne，1974)。

t：Ti 含量；z：Zn 含量

	$t \leqslant z$	$t > z$
N_{AA}	$-150(1-t+\frac{1}{3}z)$	$-150(1-\frac{2}{3}t)$
N_{BB}	$-60(1-\frac{1}{3}z)$	$-60(1-\frac{1}{2}t+\frac{1}{6}z)$
N_{AB}	$273(1-0.4tz-0.2z)$	$273[1-0.2t(t+z)-0.2z)]$

在$(Li_{0.5}Fe_{0.5})_{1-z}Fe_2Zn_zO_4$ 体系中，从低温测量的数据外推得到的 0K 的磁矩，与 Zn^{2+} 只占 A 位情况所描述的自旋完全共线排列的特性不一致(图 8-71)(Gorter，1954)。观测到的结果是来自 B 次晶格的倾斜，而 A 次晶格中抗磁离子的浓度导致了倾斜。经验上引入一个修正因子 f_A 来处理这一效应(图 8-72)。在替代量较低时，每个次晶格的克分子磁矩可写成

$$M_B(T=0K)=2g\,S_B\mu_B N(1-k_B)(1-f_A) \tag{8-92}$$

$$M_A(T=0K)=g\,S_A\mu_B N(1-k_A) \tag{8-93}$$

其中 k_A 和 k_B 是两个次晶格中的抗磁离子的分数，N 是 Avogadro 常数。对$(Li_{0.5}Fe_{0.5})_{1-z}$

$Fe_2Zn_zO_4$ 体系，$k_B = 0.25$，$k_A = z$，$f_A = 0.8z^2$。显然，由这一方法确定的 f_A 值，毫无疑问，与 Gorter 的实验结果一致(1954)。要注意，在 Li-Ti-Zn 体系中，为了要说明因存在 Ti^{4+} 离子而导致表观的倾斜降低，f_A 必须调整。

用表 8-29 所给的分子场系数，可计算出 Li-Ti-Zn 体系中，$0 \leqslant t \leqslant 0.9$ 和 $0 \leqslant z \leqslant 0.4$ 时，磁矩随温度的变化关系。为了将理论结果与实验比较(Baba，1972)，表 8-30 汇集了室温下磁化强度和相应的居里温度。

• p. 85 •

在图 8-73 中分别绘出了 Li-Ti 和 Li-Zn 铁氧体的 Néel 温度随 Ti 和 Zn 含量变化的实验和理论值，在图 8-74 中示出了 300K 时，两个铁氧体的实验和计算的磁矩值随 Ti 和 Zn 含量的变化。

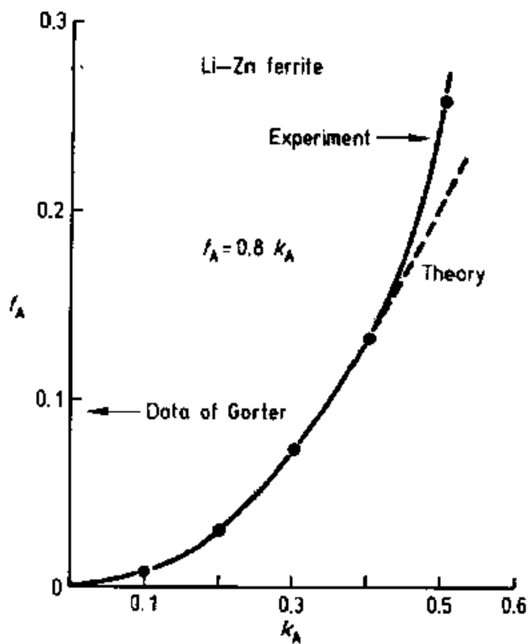


图 8-72 锂-锌铁氧体：修正因子 f_A 与锌含量 k_A 的关系(参看正文)

表 8-30 Li-Ti-Zn 铁氧体体系：居里温度 T_C 和室温下磁化强度(n_B)随 Zn 和 Ti 含量的变化(n_B 以每分子式的 Bohr 磁子数为单位)

z	t	T_C(K)(exp.[a])	T_C(K)(theor.[b])	n_B(exp.[a])	n_B(theor.[b])
0.05	0.75	508	535	0.37	0.38
0.05	0.82	483	485	0.25	0.27
0.10	0.66	548	570	0.62	0.62
0.10	0.80	468	480	0.37	0.37
0.10	0.87	428	440	0.25	0.26
0.15	0.90	393	395	0.25	0.25
0.25	0.75	443	440	0.62	0.55
0.25	0.80	418	415	0.46	0.45

[a] Baba et al. (1972)；[b] Dionne(1974).

需要注意的是，$4\pi M_s$ 值用 $4\pi M_s = 1612 n_B$(gauss 单位)给出，常数是从纯锂铁氧体的晶格参数计算出的。最后，图 8-75 示出了 Li-Ti-Zn 铁氧体体系分别在较低的 z 值(0.2 和 0.3)和 t 从 0 到 0.9 范围时，理论计算的磁矩与温度的关系。

8.6.3 尖晶石铁氧体的反铁磁性和 Yafet-Kittel 角

8.6.3.1 尖晶石铁氧体的反铁磁性

如上所述，具有半径在 0.44Å 到≈1.0Å 的离子，可以在尖晶石铁氧体中进行替代(见表 8-17)。下面简单概括给出两个反铁磁尖晶石的有趣(至少从纯基础角度)的例子。

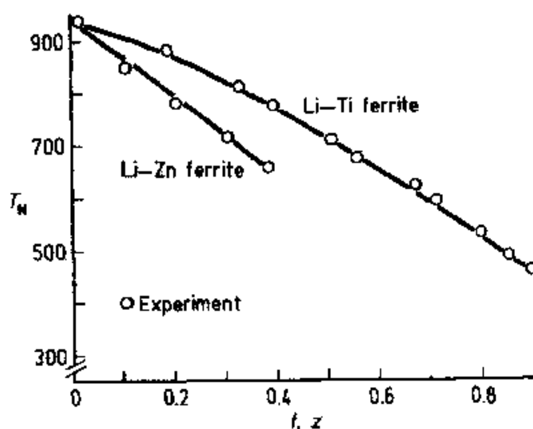
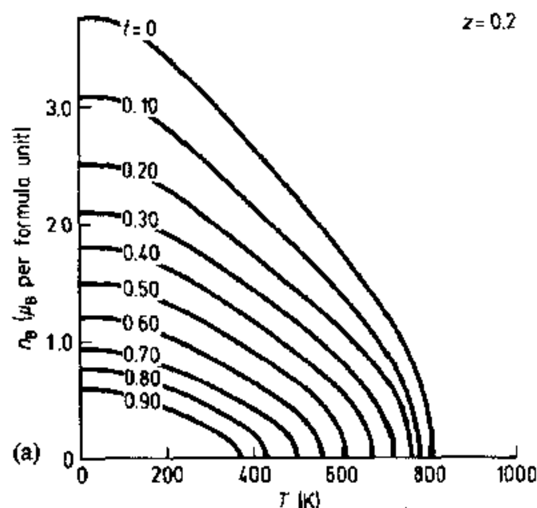


图 8-73 Li-Ti 和 Li-Zn 铁氧体:Néel 温度随 Ti (t)或 Zn(z)含量而变化的实验和理论(实线)值 (Dionne,1974)



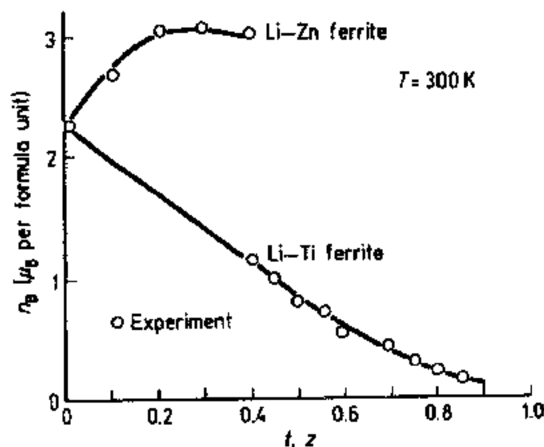


图 8-74 Li-Ti 和 Li-Zn 铁氧体:室温下磁矩随 Ti(t)或 Zn(z)含量而变化的实验和理论(实线)值(Dionne,1974)

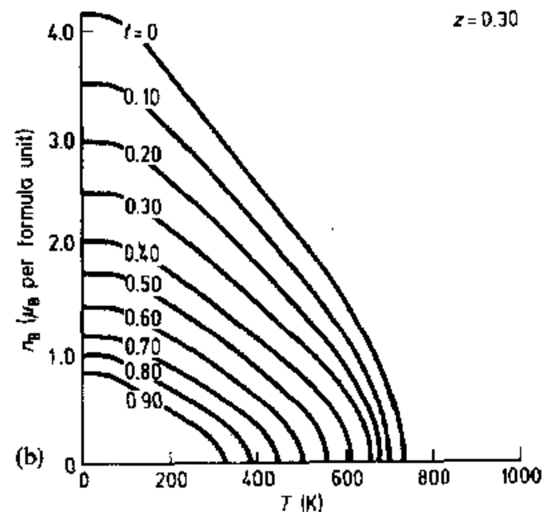


图 8-75 Li-Ti-Zn 铁氧体体系:计算的磁矩随温度的变化关系(a)$z=0.2$ 和(b)$z=0.3$

• p. 86 •

(i)铝酸盐和镓酸盐是具有"正分"的二元尖晶石 Me Me′O_4。当 Me 是 3d 二价金属离子时,就会产生 A-A 型交换作用。这种材料是反铁磁的(T_N 和 θ_p 值均列在表 8-31 中);为解释 θ_p 大小的(高)量级,提出了双超交换作用(即 A-O-B-O-A 型)。要注意的是,Co_3O_4 包含在铝酸盐和镓酸盐这些家族中,因为 Co^{3+} 在八面体中表现为抗磁离子。

(ii)只有 B-B 型互作用的具有尖晶石结构的化合物的情况非常复杂,表 8-31 列举了一些这类材料,取自 Herpin(1968)。一些铬铁矿表现为铁磁行为进一步证明了形成 A-A 型互作用的想法,这些互作用是长程序的。

8.6.3.2 尖晶石铁氧体中的反铁磁排列

Néel(1948)在解释铁氧体磁性所用的简单模型中,以反铁磁 A-B 互作用占主要地位,即 A 和 B 磁次晶位的磁化方向相反。Néel 认为,当 A-A(或 B-B)互作用为主时,材料

在很低温度下保留顺磁性。后来证明这个看法是不对的，当存在强相互作用时，在低温下会出现某种序(Yafet 和 Kittel，1952)。

• p. 87 •

为简化形式，下面的讨论中假定只存在一种磁离子。

0K 下的基态

两个次晶位 A 和 B 给出了两个等价的次晶位 A′和 A″(B′和 B″)。作用在这些不同晶位的两个分子场可写成

$$\boldsymbol{H}_{A'}=n(\alpha_1\boldsymbol{M}_{A'}+\alpha_2\boldsymbol{M}_{A''}-\boldsymbol{M}_{B'}-\boldsymbol{M}_{B''}) \tag{8-94}$$

$$\boldsymbol{H}_{A''}=n(\alpha_2\boldsymbol{M}_{A'}+\alpha_1\boldsymbol{M}_{A''}-\boldsymbol{M}_{B'}-\boldsymbol{M}_{B''}) \tag{8-95}$$

$$\boldsymbol{H}_{B'}=n(-\boldsymbol{M}_{A'}-\boldsymbol{M}_{A''}+\gamma_1\boldsymbol{M}_{B'}+\gamma_2\boldsymbol{M}_{B''}) \tag{8-96}$$

$$\boldsymbol{H}_{B''}=n(-\boldsymbol{M}_{A'}-\boldsymbol{M}_{A''}+\gamma_2\boldsymbol{M}_{B'}+\gamma_1\boldsymbol{M}_{B''}) \tag{8-97}$$

其中 $\alpha_1,\alpha_2,\gamma_1$ 和 γ_2 是负的(即反铁磁耦合)，并且 $\alpha_1+\alpha_2=2\alpha$ 和 $\gamma_1+\gamma_2=2\beta$。

所有互作用常数 $n,n\alpha$ 和 $n\beta$ 表示分布在 A 和 B 晶格中一克分子磁离子的值，其比例为

$$\frac{N_A}{N_B}=\frac{\lambda}{\mu}=y \tag{8-98}$$

其中 y 值由 0 变到 1。

磁构形可用两个角 φ 和 ψ 来表征(见图 8-76)。如忽略磁晶能，则总能变成

表 8-31　反铁磁尖晶石中的 T_N 和 θ_P 值。(a)A-A 互作用；(b)B-B 互作用(Herpin，1968)

Spinel	T_N(K)	θ_p(K)
(a)$Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$	40	53
$Mn^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$	(6)	158
$Fe^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$	8	76
$Co^{2+}[Al_2^{3+}]O_4$	4	19
$Mn^{2+}[Ga_2^{3+}]O_4$	33	153
(b)$GeFe_2O_4$	10	15
$GeCo_2O_4$	20	−90
$GeNi_2O_4$	16	0
$ZnCr_2O_4$	16	392
$ZnCr_2S_4$	<20	−18
$ZnCr_2Se_4$	20	−115
$MgCr_2O_4$	15	350
$CdCr_2O_4$	9	83
$CdCr_2S_4$[a]	84.5	−150
$CdCr_2Se_4$[a]	129	−204
$HgCr_2S_4$[a]	36.0	−142
$HgCr_2Se_4$[a]	106	−200
$ZnFe_2O_4$	10	40
MgV_2O_4	45	750
ZnV_2O_4	—	600

[a] Ferromagnetic ordering

$$E=-nM_B^2[(\alpha_1-\alpha_2\cos 2\varphi)y^2+(\gamma_1-\gamma_2\cos 2\psi)+4y\sin\varphi\sin\psi] \tag{8-99}$$

对能量极小的态，φ 和 ψ 值是：

(i)$\alpha_2\gamma_2>1$；$\varphi=\psi=0$。所有 y 值相应为双反铁磁排列。

(ii)$\alpha_2\gamma_2<1$；最低能态与 y 有关，可分三个区，都列在表 8-32 中。即 0K 的基态有三种磁构形：

(i)一种位子的磁矩与另一种位子的磁矩反

表 8-32　反铁磁尖晶石中，最低能态下不同的 y 值时，表征磁结构的 φ 和 ψ 值

$\alpha_2\gamma_2<1$(见图 8-76)

Region	Range of y	φ (rad)	ψ (rad)
a	$0<y<\lvert\gamma_2\rvert$	$\frac{1}{2}\pi$	$\sin\psi=\frac{y}{\lvert\gamma_2\rvert}$
b	$\lvert\gamma_2\rvert<y<\frac{1}{\lvert\alpha_2\rvert}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$
c	$\frac{1}{\lvert\alpha_2\rvert}<y<1$	$\sin\varphi=\frac{1}{\lvert\alpha_2\rvert y}$	$\frac{\pi}{2}$

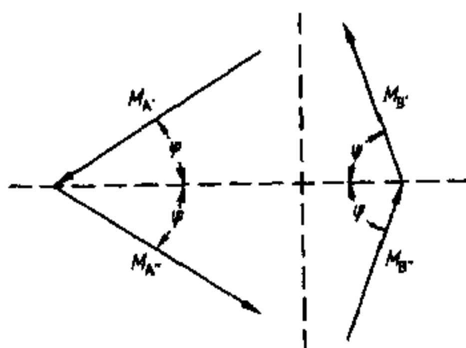


图 8-76　尖晶石铁氧体中的四个次晶格的磁化强度构形(Yafet 和 Kittel，1952)

平行(亚铁磁性)。

(ii)对一种位子,自旋形成两种相同的次晶格。另一种位子形成的次晶格的磁矩磁化到饱和,但彼此有一个角度。在此三角构形中,倾斜次晶格的合磁矩与另一次晶格的磁矩反平行。

(iii)两个位子中任一个都存在反铁磁序。

· p.88 ·

居里温度

在无序态,磁矩遵从经典 Curie-型定律,即:

$$\left(\frac{2T}{\lambda Cn}\right)M_{A'} = \alpha_1 M_{A'} + \alpha_2 M_{A''} - M_{B'} - M_{B''} \tag{8-100}$$

$$\left(\frac{2T}{\lambda Cn}\right)M_{A''} = \alpha_2 M_{A'} + \alpha_1 M_{A''} - M_{B'} - M_{B''} \tag{8-101}$$

$$\left(\frac{2T}{\mu Cn}\right)M_{B'} = - M_{A'} - M_{A''} + \gamma_1 M_{B'} + \gamma_2 M_{B''} \tag{8-102}$$

$$\left(\frac{2T}{\mu Cn}\right)M_{B''} = - M_{A'} - M_{A''} + \gamma_2 M_{B'} + \gamma_1 M_{B''} \tag{8-103}$$

可能的居里温度是

$$T_{C1} = \frac{1}{2}Cn\mu(\gamma_1 - \gamma_2) \tag{8-104}$$

$$T_{C2} = \frac{1}{2}Cn\lambda(\alpha_1 - \alpha_2) \tag{8-105}$$

$$T_{C3} = \frac{1}{2}Cn\{\alpha\lambda + \beta\mu \pm [(\alpha\beta - \beta\mu)^2 + 4\lambda\mu]^{1/2}\} \tag{8-106}$$

注意 T_{C3}[式(8-106)]的减号对应为负值,必须排除。

当 $\gamma_1=\gamma_2$ 和 $\alpha_2=\alpha_2$ 时,只有 T_{C3}不为零,相应为 Néel 简单模型的结果(Néel,1948)。值得指出的是,T_{C1}和 T_{C2}相应为 A 和 B 晶格的反铁磁的居里温度。T_{C1}(或 T_{C2})以下是反铁磁序,T_{C3}以下是亚铁磁序;实际的问题是确定不同解的最高 T_C 值(这些解本身依赖几个分子场系数),以及磁离子所分布的位子。

多重(连续)的转变

假定互作用与温度无关,考虑磁有序的可能性时,它们具有以下一到四转变点的五种情况:

(i)T_{C3}是最大的解和亚铁磁排列是基态。这个情况只有一种转变,它在 T_{C3}发生。

(ii)T_{C2}是最大的解,基态是表 8-32 第一行所列的三角排列($\varphi=\pi/2$; $\sin\psi=y/|\gamma_2|$)(见上面)。有四种可能的转变,如图 8-77 所示。

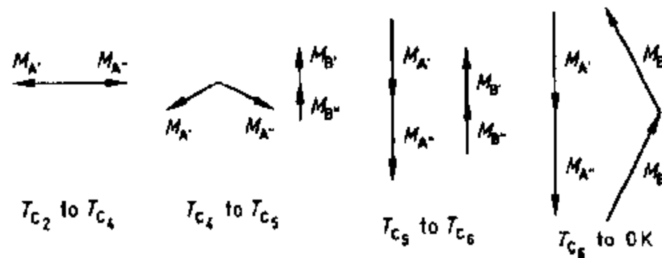


图 8-77 在尖晶石铁氧体中的可能的转变系列(Yafet 和 Kittel,1952)

(iii)还有一个转变温度 $T_{C4}=\mu Cn(\beta+1)/|\alpha_2|$。在温度 $T<T_{C1}$，发现了 $\sin\varphi=M_{B'}/(|\alpha_2|M_{A'})$ 和 $\psi=\pi/2$ 的三角构形。$M_{A'}$ 和 $M_{B'}$ 都是温度 T 时的磁矩。

(iv)类似的，当 $M_{A'}/M_{B'}=1/|\alpha_2|$ 和 $M_{A'}/M_{B'}=|\gamma_2|$ 时，相应有 T_{C5} 和 T_{C6} 发生，最初由 Néel(1948)提出了用图解法确定这些条件。

上述结论在 $\alpha_2\gamma_2<1$ 时适用。对于 $\alpha_2\gamma_2>1$ 的相反情况，最高的居里温度可以是 T_{C1} 和 T_{C2}。如果是 T_{C1}，B 晶格首先有序。要注意在 T_{C2} 时，由 B 晶格在 A 晶格产生的分子场为零，而 A 仍然是反铁磁的，直到 0K 不会发生转变。

• p. 89 •

结论

Yafet 和 Kittel(1952)明确地证明，铁磁和反铁磁两者的转变，以及三角构形的转变，都有可能在同一材料中存在。还观测到，铁氧体冷却时出现的第一个磁有序，并不总是和 0K 基态的磁构形相同，甚至具有与温度无关的分子场系数。另一方面，在不同类型的磁构形之间，可存在几种转变点，尽管还没有考虑磁晶各向异性。

上面所描述的三角构形的例子，实际上是 Néel(Néel，1948)模型的 Ⅲ 和 Ⅳ 解的扩展，在此模型中反铁磁排列不存在。

8.6.3.3 锌-镍铁氧体体系中的 Yafet-Kittel 角

锌-镍铁氧体系给出了发生非共线自旋排列的很好说明(Satya Murthy 等，1969)。在纯镍铁氧体 $NiFe_2O_4$ 中，中子衍射和 Mössbauer 谱结果可用完全反共线模型最佳地拟合。在 0K 得到 Ni 和 Fe 的磁矩分别为 2.3μ_B 和 5.0μ_B(见图 8-78)。从中子衍射实验发现，锌替代的镍铁氧体的离子分布可用 $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$ 表示。

从中子衍射的数据分析清楚地表明，混合铁氧体具有 Yafet-Kittel 型非共线结构。基于下述两个模型计算了不同衍射线的强度：(i)共线排列；(ii)B 次晶格分裂成 B_1 和 B_2 次晶格。假定 B_1 和 B_2 的磁矩相同，每个都与净磁化强度的方向成 α_{YK} 角(Niessen，1953)(图 8-79)。

• p. 90 •

图 8-80 示出了 T_N 随 Zn 掺入量增加而迅速下降。这一效应看来主要是源于 B 位上 Ni^{2+}-Ni^{2+} 互作用数目的减少。YK 角 α_{YK} 随 Zn 掺入量增加而增加，但在给定的 X 值下 α_{YK} 随温度而下降(图 8-81)。一个有趣的特性是，存在磁转变温度(T_{YK})，在此温度非共线序消失。Néel 磁构形的温度范围随锌含量的增加而降低。这样，对 $x=0.75$，就没有任何Néel-型磁序。这一特性示于图 8-82，它绘出了 T_{YK}/T_N 和 α_{YK} 随锌含量的变化关系。应

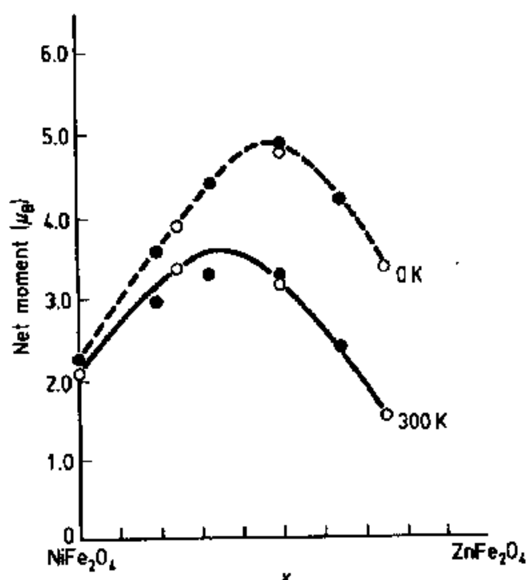


图 8-78 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$：从中子衍射数据导出的 0K 到 300K 的磁矩随 Zn 含量 x 的变化(○)(Satya Murthy 等，1969)。为了比较，实验值(●)取自 Smit 和 Wijn(1959)

指出的是，外推到 $x=1$ 时，$\alpha_{YK}=90°$，表示 $ZnFe_2O_4$ 是共线反铁磁体。

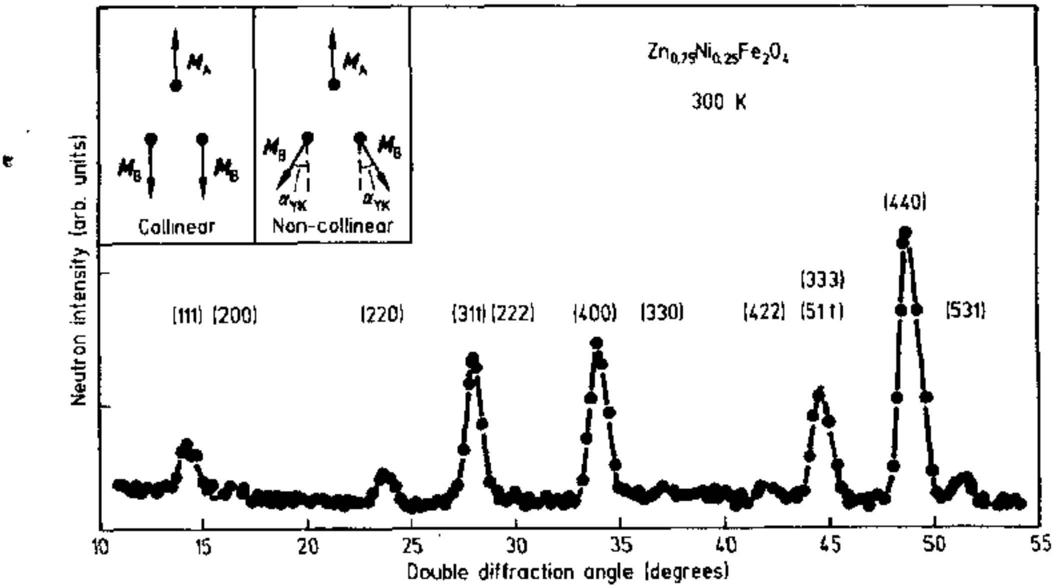


图 8-79 $Zn_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$：室温下多晶混合铁氧体的中子衍射图（Satya Murthy 等，1969）。插图是 Yafet-Kittel 型非共线模型

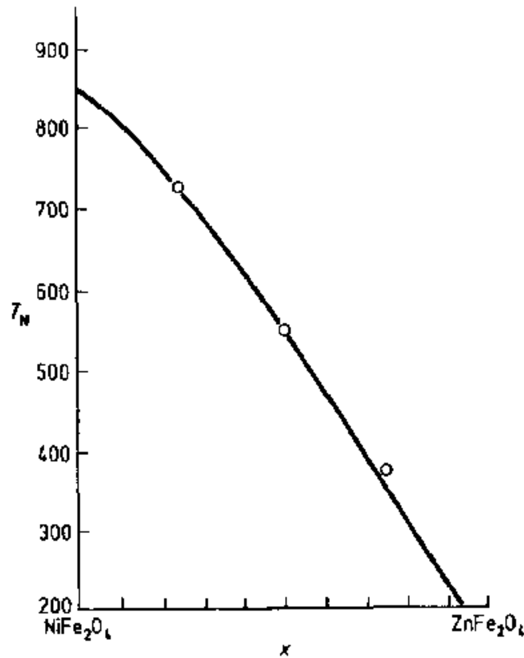


图 8-80 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$：Néel 温度随锌含量 x 的变化。点，Satya Murthy 等人（1969）；线，Smit 和 Wijn（1959）

· p. 91 ·

分子场理论可得出 YK 角 α_{YK}与 x 值有关，并且重要的是，这些角与 Néel 和 Brochet（1950）的高温磁化率相一致。

下面 9 种互作用：A(Fe)-A(Fe)，A(Fe)-B_1(Ni)，A(Fe)-B_1(Fe)，A(Fe)-B_2(Ni)，

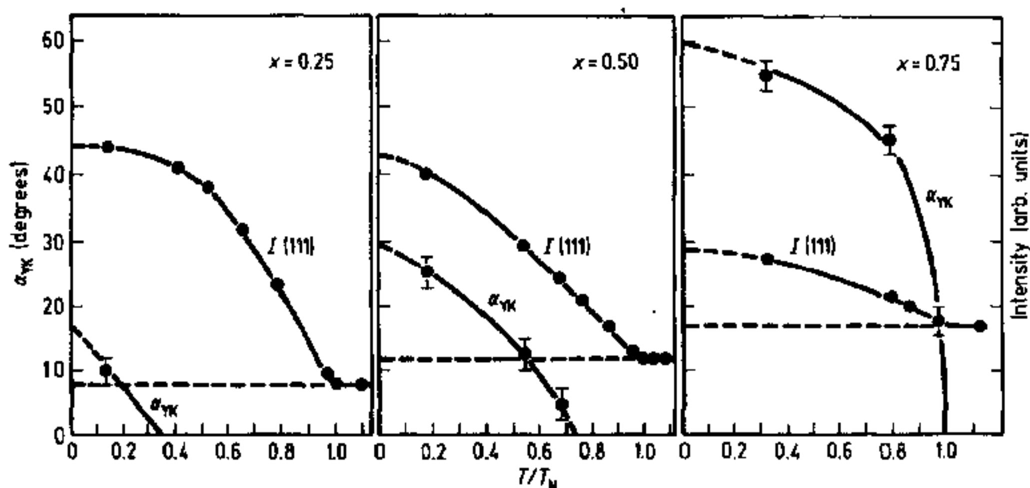


图 8-81　$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$：不同锌含量 x 时 Yafet-Kittel 角 α_{YK}随约化 T/T_N 下降而变化(Satya Murthy 等,1969)

A(Fe)-B_2(Fe)，B_1(Ni)-B_2(Ni)，B_1(Fe)-B_2(Fe)，B_1(Ni)-B_2(Fe)和 B_1(Fe)-B_2(Ni)分别用分子场常数 $\lambda_{AA},\alpha,\beta,\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon$ 和 ε 表示。作用在不同离子上的分子场可写成

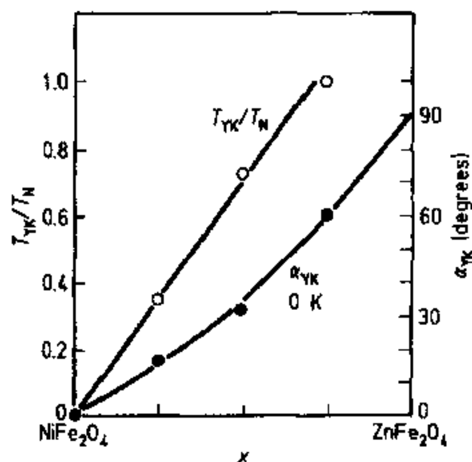


图 8-82　$Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$；0K 时 T_{YK}/T_N 比值和 Yafet-Kittel 角 α_{YK}随锌含量 x 的变化 (Satya Murthy 等,1969)

$$\begin{pmatrix} H_A(\mathrm{Fe}) \\ H_{B1}(\mathrm{Ni}) \\ H_{B1}(\mathrm{Fe}) \\ H_{B2}(\mathrm{Ni}) \\ H_{B2}(\mathrm{Fe}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{AA} & \alpha & \beta & \alpha & \alpha \\ \alpha & \gamma & \varepsilon & \gamma & \varepsilon \\ \beta & \varepsilon & \delta & \varepsilon & \delta \\ \alpha & \gamma & \varepsilon & \gamma & \varepsilon \\ \beta & \varepsilon & \delta & \varepsilon & \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (1-x)m_A(\mathrm{Fe}) \\ \frac{1}{2}(1-x)m_{B1}(\mathrm{Ni}) \\ \frac{1}{2}(1+x)m_{B1}(\mathrm{Fe}) \\ \frac{1}{2}(1-x)m_{B2}(\mathrm{Ni}) \\ \frac{1}{2}(1+x)m_{B2}(\mathrm{Fe}) \end{pmatrix} \tag{8-107}$$

其中 H_A(Fe)是作用在 A 位上铁离子的分子场，对于所有其他离子，以及

$$\begin{aligned} &|\boldsymbol{m}_A(\mathrm{Fe})| = |\boldsymbol{m}_{B1}(\mathrm{Fe})| = |\boldsymbol{m}_{B2}(\mathrm{Fe})| = 5\mu_B \\ &|\boldsymbol{m}_{B1}(\mathrm{Ni})| = |\boldsymbol{m}_{B2}(\mathrm{Ni})| = 2\mu_B \\ &\boldsymbol{m}_{B1}\cdot\boldsymbol{m}_A = -|\boldsymbol{m}_{B1}||\boldsymbol{m}_A|\cos\alpha_{YK} \\ &\boldsymbol{m}_{B2}\cdot\boldsymbol{m}_A = -|\boldsymbol{m}_{B2}||\boldsymbol{m}_A|\cos\alpha_{YK} \\ &\boldsymbol{m}_{B1}\cdot\boldsymbol{m}_{B2} = |\boldsymbol{m}_{B1}||\boldsymbol{m}_{B2}|\cos 2\alpha_{YK} \end{aligned} \tag{8-108}$$

当

$$\cos\alpha_{YK}=\frac{10(1-x)^2\alpha+25(1-x^2)\beta}{4(1-x)^2\gamma+25(1+x)^2\delta+20(1-x^2)\varepsilon} \tag{8-109}$$

出现 YK 序，相应的能量极小。

• p. 92 •

从不同成分观测到的 YK 角的值，理论上可以导出分子场系数的比值。然而，小的误差可产生分子场常数的很大变化。要注意的是，用三个次晶格模型和上述 $\cos\alpha_{YK}$的表示中，x 值为 0.025，0.50 和 0.75 时，相应的角度为 0°，20°，40°和 60°均是在 0K 的结果。

在结论中应指出的是，也可以从 YK 角的测量去估计铁氧体的有效 g-值。如假定 Ni^{2+}离子的 g-值为 2.3 和 Fe^{3+}离子的轨道矩冻结，g_{eff}可写成(Satya Murthy 等，1969)

$$g_{eff}=\frac{g_{Ni^{2+}}(1-x)+5(1+x)\cos\alpha_{YK}-5(1-x)}{2(1-x)+5(1+x)\cos\alpha_{YK}-5(1-x)} \tag{8-110}$$

从观测到的 α_{YK}角导出的 g_{eff}值与铁磁共振得到的值是一致的(Makram，1967)，如图 8-83 所示。

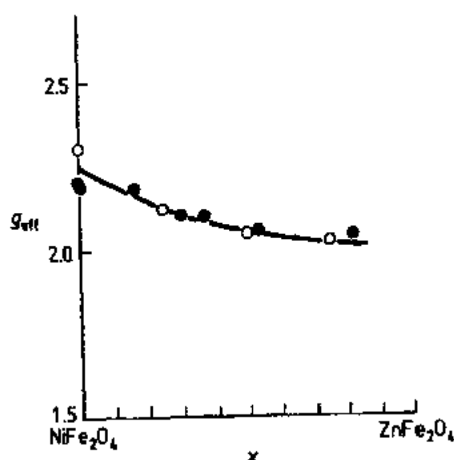


图 8-83 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$：g_{eff}随锌含量 x 的变化。
(○)Satya Murthy 等人(1969)；(●)Makram(1967)

8.7 参考文献

Aléonard, R. (1960), *J. Phys. Chem. Solids 15*, 167.

Allain, Y., Bichara, M., Herpin, A. (1966), *J. Appl. Phys. 37*, 1316.

Anderson, P. W. (1956), *Phys. Rev. 102*, 1008.

Anderson, P. W. (1959), *Phys. Rev. 115*, 2.

Anderson, P. W. (1963), in: *Magnetism*, Vol. I: Rado, G. T., Suhl, H. (Eds.). New York: Academic.

Anderson, E. E. (1964), *Phys. Rev. 134*, 1581.

Anderson, E. E. (1965), in: *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964*. London: The Institute of Physics and the Physical Society.

Antic-Fidancev, E., Lemaitre-Balise, M., Caro, P., Procher, P., Krupa, J. C. (1989), *J. Less-Common Met. 148*, 167.

Atzmony, U., Bauminger, E. R., Mustachi, A., Nowik, I., Ofer, S., Tassa, M. (1969), *Phys. Rev. 179*, 514.

Aubert, G. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 19*, 396.

Aubert, G., Michelutti, B. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 811.

Baba, P. D., Argentina, G. M., Courtney, W. E., Dionne, G. F. (1977), *IEEE Trans. Magn. MAG-8*, 83.

Babushkin, G. A., Zvezdin, A. K., Levitin, R. Z., Popov, A. I., Silant'ev, V. I. (1981), *Sov. Phys. – JETP 53*, 1015.

Babushkin, G. A., Doroshev, V. A., Zvezdin, A. K., Levitin, R. Z., Popov, A. I. (1982), *Zh. Eksp. Teor. Fiz., Pis'ma Red. 35*, 28.

Barth, T. F. W. (1932), *Z. Kristallogr. 82*, 325.

Bar'ykhtar, V. G., Yablonski, D. A. (1974), *Fiz. Tverd. Tela 16*, 3511.

Bates, L. F. (1951), *Modern Magnetism*. Cambridge: Cambridge University Press.

Belorizky, E., Ayant, A. (1963), in: *Paramagnetic Resonance*, Vol. 1: Low, W. (Ed.). New York: Academic.

Belov, K. P., Nikitin, S. A. (1965), *Phys. Status Solidi 12*, 4531.

Belov, K. P., Zvezdin, A. K., Levitin, R. Z., Markesyan, A. S., Mill', B. V., Mukhin, A. A., Perov, A. P. (1975a), *Sov. Phys. – JETP 41*, 590.

Belov, K. P., Gapeev, A. K., Levitin, R. Z., Markosyan, A. S., Popov, Yu. F. (1975b), *Sov. Phys. – JETP 41*, 117

Belov, K. P., Zvezdin, A. K., Kadomceva, A. M., Levitin, R. Z. (1979), *Orientacionnye perekhoody v redkozemel' nykh magnetiskakh*. Moscow: Nauka.

Belyaeva, A. I., Vaishnoras, R. A., Silaev, V. I., Stel'-Maklox, N. Yu. (1975), *Sov. Phys. – Solid State 17*, 1196.

Bernasconi, J., Kuse, D. (1971), *Phys. Rev. 3*, 811.

Bertaut, E. F. (1968), *Acta Cryst A 24*, 217.

Bertaut, E. F. (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG-17(6)*, 2520.

Bertaut, E. F., Forrat, F. (1956), *C. R. Acad. Sci. 242*, 382.

Bertaut, E. F., Sayetat, F., Tchéou, F. (1970), *Solid State Commun. 8*, 239.

Blasse, G. (1964), *Philips Res. Rep., Suppl. 3*, 102.

Bloch, D., Chaissé, F., Pauthenet, R., *J. Appl. Phys. 38*, 1029.

Bonnet, M. (1976), Thesis, University of Grenoble.

Bonnet, M., Delapalme, A., Fuess, H., Thomas, M. (1975), *Acta Crystallogr. 31 B*, 2233.

Borodin, V. A., Doroshev, V. D., Klochan, V. A., Kovtun, N. M., Levitin, R. Z., Markosyan, A. S. (1976a), *Sov. Phys. – JETP 43*, 711.

Borodin, V. A., Doroshev, V. D., Klochan, V. A., Kovtun, N. M., Titova, A. G. (1976b), *Sov. Phys. – Solid State 18*, 1080.

Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. New York: Van Nostrand.

Bragg, W. H. (1915a), *Nature 95*, 561.

Bragg, W. H. (1915b), *Phil. Mag. 30*, 305.

Brandle, C. D., Blank, S. L. (1976), *IEEE Trans. Magn. MAG-12*, 14.

Brillouin, L. (1928), *J. Phys. Radium 8*, 74.

Brockhouse, B. N., Corliss, L. M., Hastings, J. M. (1955), *Phys. Rev. 98*, 1721.

Brunel, M., De Bergevin, F. (1964), *C. R. Acad. Sci. 258*, 5628.

Brunel, M., De Bergevin, F. (1970), *Solid State Commun. 8*, IX.

Buchanan, A., Clark, A. E. (1969), *Solid State Commun. 7*, 1087.

Budkowski, A., Szytula, A., Duraj, R., Mayer, J., Sciesinski, J., Rodic, D. (1987), *Phase Transitions 8*, 321.

Budkowski, A., Szytula, A., Rodic, D., Duraj, R., Mayer, J., Sciensindki, J., Spasojevic, V. (1989), *J. Magn. Magn. Mater. 78*, 226.

Callen, E. R., Callen, H. B. (1963), *Phys. Rev. 129*, 578.

Capel, H. W. (1965), *Physica 31*, 1152.

Capel, H. W., Bidaux, R., Carrara, P., Vivet, B. (1966), *Phys. Lett. 11*, 400.

Caspari, M. E., Koicki, A., Koicki, S., Wood, G. T. (1964), *Phys. Lett. 11*, 195.

Chenevas, J., Joubert, J. C., Marezzio, M. (1978), *J. Less-Common Met. 62*, 373.

Clark, A. E., Callen, E. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 5972.

Clark, A. E., Rhyne, J. J., Callen, E. R. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 573.

Comstock, R. L., Buchanan, R. A., White, R. L. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 583.

Cooke, A. H., Thorpe, T. L., Wells, R. (1967), *Proc. R. Soc. London 92*, 400.

Craik, D. J. (1975), *Magnetic Oxides*, Vols. I and II. New York: Wiley.

Curie, P. (1885), *Ann. Chim. Phys. 5*, 289.

De Bergevin, F., Brunel, M. (1966), *C. R. Acad. Sci. 262*, 1294.

Dillon, J. F., Nielsen, J. W. (1960), *Phys. Rev. 120*, 105.

Dionne, G. F. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 4874.
Dionne, G. F. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 2142.
Dionne, G. F. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 3621.
Dionne, G. F. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 4220.
Dionne, G. F. (1987), *J. Appl. Phys. 61B*, 3865.
Dionne, G. F. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 37.
Dionne, G. F., West, R. G. (1986), *Appl. Phys. Lett. 48*, 1488
Dionne, G. F., West, R. G. (1987), *J. Appl. Phys. 61B*, 3668.
Dobryzynski, L., Przystawa, J. (1981), *J. Phys. C. 14*, 5031.
Dormann, J. L., Tomas, A., Nogues, M. (1983), *Phys. Status Solidi 77*, 611.
Eschenfelder, A. H. (1980), *Magnetic Bubble Technology*, Berlin: Springer.
Escudier, P. (1973), Thesis, University of Grenoble.
Filippi, J. (1971), *C. R. Acad. Sci. 273*, 72.
Filippi, J. (1981), Thesis, University of Grenoble.
Filippi, J., Lasjaunias, J. C., Ravex, A., Tchéou, F., Rossat-Mignod, J. (1977), *Solid State Commun. 23*, 613.
Fillion, G. (1974), Thesis, University of Grenoble.
Fischer, P., Hagl, W., Stoll, E., Segmuler, A. (1965), *Acta Cryst. 17 (6)*, 839.
Folen, V. J., Rado, G. T. (1958), *J. Appl. Phys. 29*, 438.
Fournet, G. (1953), *J. de Phys. 14*, 226.
Freeman, A. J., Desclaux, J. P. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 12*, 11.
Geller, S. (1966), *J. Appl. Phys. 37*, 1408.
Geller, S. (1967), *Z. Kristallogr. 125*, 1.
Geller, S., Balestrino, G. (1980a), *Phys. Rev. B21*, 4055.
Geller, S., Balestrino, G. (1980b), *Solid State Commun. 33*, 315.
Geller, S., Gilleo, M. A. (1957), *Acta Crystallogr. 10*, 239.
Geller, S., Williams, H. J., Sherwood, R. C., Remeika, J. P., Espinosa, G. P. (1963), *Phys. Rev. 131*, 1080.
Geller, S., Remeika, J. P., Sherwood, R. C., Williams, H. G., Espinosa, G. P. (1965a), *Phys. Rev. 137A*, 1034.
Geller, S., Williams, H. J., Sherwood, R. C., Espinosa, G. P. (1965b), *J. Appl. Phys. 36*, 88.
Gilleo, M. A. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2: Wohlfarth, E. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 7.
Gonano, R., Hunt, E., Meyer, H. (1967), *Phys. Rev. 156*, 521.
Gorter, E. W. (1950a), *C. R. Acad. Sci. 230*, 192.
Gorter, E. W. (1950b), *Nature 165*, 798.
Gorter, E. W. (1954), *Philips Res. Rep. 9*, 321.
Goshorn, D. P., Onn, D. G., Remeika, J. P. (1977), *Phys. Rev. B15*, 3527.
Guillaud, C. (1951a), *J. Phys. Radium 12*, 489.
Guillaud, C. (1951b), *J. Phys. Radium 12*, 239.
Guillaud, C., Creveaux, H. (1950), *C. R. Acad. Sci. 230*, 1458.
Guillaud, C., Roux, M. (1949), *C. R. Acad. Sci. 229*, 1133.
Guillot, M., Le Gall, H. (1977), *Phys. Status Solidi B77*, 12.
Guillot, M., Pauthenet, R. (1967), *Czech. J. Phys. A17*, 380.
Guillot, M., Felmann, P., Le Gall, H., Fadly, M. (1978), *IEEE Trans. Magn. MAG-14*, 909.
Guillot, M., Du Tremolet De Lacheisserie, E. (1980), *Z. Phys. B39*, 109.
Guillot, M., Tchéou, F., Marchand, A., Feldmann P. (1980), *C. R. Acad. Sci. 291*, 227.
Guillot, M., Marchand, A., Tchéou, F., Feldmann, P., Le Gall, H. (1981a), *Z. Phys. B44*, 41.
Guillot, M., Marchand, A., Feldmann, P., Lagnier, R. (1981b), *Z. Phys. B44*, 53.
Guillot, M., Tchéou, F., Marchand, A., Feldmann, P. (1982a), *J. Appl. Phys. 53*, 2719.
Guillot, M., Marchand, A., Tchéou, F., Le Gall, H. (1982b), *Z. Phys. B49*, 221.
Guillot, M., Marchand, A., Nekvasil, V., Tchéou, F. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 777.
Guillot, M., Tchéou, F., Marchand, A., Feldmann, P. (1984a), *Z. Phys. B56*, 29.
Guillot, M., Marchand, A., Nekvasil, V., Tchéou, F. (1984b), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1521.
Guillot, M., Marchand, A., Nekvasil, V., Tchéou, F. (1985), *J. Phys. C: Solid State Phys. 18*, 3547.
Guillot, M., Ostoréro, J., Marchand, A. (1988), *Z. Phys. B71*, 193.
Guillot, M., Marchand, A., Desvignes, J. M., Le Gall, H., Merceron, T., Guillaud, M. (1989), *Z. Phys. B74*, 335.
Guillot, M., Le Gall, H., Leblanc, M. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 86*, 13.
Gusev, A. A. (1959), *Kristallografiya 4*, 695.
Harris, A. B., Meyer, H. (1962), *Phys. Rev. 127*, 101.
Harrison, F. W., Thommson, J. F. A., Lang, U. K. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 1014.
Heisenberg, W. (1928), *Z. Phys. 49*, 619.
Herpin, A. (1962), in: *Magnétisme. "Ecole d'été des Houches"*. London: Gordon and Breach.
Herpin, A. (1968), *Théorie du Magnétisme*. Paris: Presses, Université de France.
Herpin, A., Koehler, W. C., Meriel, P. (1960), *C. R. Acad. Sci. 251*, 1359.
Holtmeier, S., Guillot, M., Joss, W., Van Ruitenbeck, J. M., Desvignes, J. M., Le Gall, H. (1989), *Advances in Ferrites, Proc. 5th Int. Conf. on Ferrites, Bombay 1989:* Srivastava, C. M., Patni, M. J. (Eds.). New Delhi: Oxford & IBH Publishers.
Hüfner, S., Wiedemann, P., Frey, J., Zinn, W. (1965), in: *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964*. London: The Institute of Physics and the Physical Society.
Hutchings, J. M. T., Wolf, W. P. (1964), *J. Chem. Phys. 41*, 617.
International Tables for Crystallography (1983), Dordrecht, The Netherlands: Reidel.
Jayasankar, C. K., Porcher, P., Ostoréro, J. (1986), *Chem. Phys. Lett. 125*, 290.
Jayasankar, C. K., Richardson, F. S., Porcher, P., Ostoréro, J. (1987), *Inorg. Chim. Acta 139*, 287.
Kato, E. (1958), *Bull. Chem. Soc. Jpn. 31*, 113.
Kharchenko, N. F., Eremenko, V. V., Belyi, L. I.

(1969), *Sov. Phys. – JETP 28*, 219.
Kilpatrick, J. E., Sherman, R. H. (1974), in: American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, p. 4–113.
Lahoubi, M. (1986), Thesis, University of Grenoble.
Lahoubi, M., Guillot, M., Marchand, A., Tchéou, F., Roudault, E. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 5.
Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1965), *Statistical Physics*. Oxford: Pergamon.
Lander, G. H., Brun, T. O., Desclaux, J. P., Freeman, A. J. (1973), *Phys. Rev. B8*, 3237.
Le Craw, R. C., Remeika, J. P., Matthews, H. J. (1965), *Appl. Phys. 36*, 901.
Levy, P. L. (1964), *Phys. Rev. 135*, 155.
Levy, P. L. (1969), *Phys. Rev. 117*, 509.
Lotgerin, F. K. (1965), *Philips Res. Rep. 20*, 320.
Makram, H. (1967), *J. Phys. B17*, 387.
Menzer, G. (1925), *Mineral. Geol. Palaentol. A* 344.
Menzer, G. (1926), *Z. Kristallogr. 63*, 157.
Merceron, T., Messekher, A., Guyot, M., Cagan, V. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-54*, 1615.
Morrison, C. A., Leavitt, R. P. (1982), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 5: Gschneidner, Jr., K. A., Eytring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 461.
Nathans, R., Pickert, S. J. (1963), in: *Magnetism*, Vol. 3: Rado, T., Suhl, H. (Eds.). New York: Academic, Chap. 5.
Néel, L. (1932), *Ann. de Phys. 17*, 5.
Néel, L. (1936), *Ann. de Phys. 5*, 232.
Néel, L. (1948), *Ann. de Phys. 3*, 137.
Néel, L. (1950), *C. R. Acad. Sci. 230*, 275.
Néel, L. (1952), *Proc. Phys. Soc. London 65*, 869.
Néel, L., Brochet, P. (1950), *C. R. Acad. Sci. 230*, 280.
Néel, L., Pauthenet, R., Dreyfus, B. (1964), *Prog. Low Temp. Phys. 4*, 344.
Nekvasil, V. (1974), *J. Phys. C7*, L246.
Nekvasil, V. (1978), *Phys. Status Solidi 87*, 317.
Nekvasil, V., Guillot, M., Marchand, A., Tchéou, F. (1985), *J. Phys. C: Solid State Phys. 18*, 3551.
Nielsen, J. W., Dearborn, E. F. (1958), *J. Phys. Chem. Solids 5*, 202.
Niessen, K. F. (1953), *Physica 19*, 1035.
Nowik, I. (1968), *Phys. Rev. 171*, 550.
Onn, D. G., Meyer, H., Remeika, J. P. (1967), *Phys. Rev. 156*, 663.
Orlich, E., Hüfner, S. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 1503.
Orlich, E., Hüfner, S. (1970), *Z. Phys. 232*, 418.
Paoletti, A. (1978), in: *Physics of Magnetic Garnets:* Paoletti, A. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.
Pauli, W. (1920), *Z. Phys. 31*, 765; Engl. translation in: *Sources of Quantum Mechanics* (1967), Van der Waerden, North Holland, Amsterdam, pp. 387–415.
Pauthenet, R. (1952), *Ann. de Phys. 7*, 710.
Pauthenet, R. (1958), *Ann. de Phys. 3*, 424.
Pearson, R. F. (1962), *J. Appl. Phys. 33*, 1236.
Pearson, R. F. (1965), *Proc. Phys. Soc. London 86*, 1055.
Pearson, J. J., Hermann, G. F. (1969), *J. Appl. Phys. 40*, 1142.
Philips, T. G., White, R. L. (1967), *Phys. Rev. 160*, 316.
Piotrowski, M., Chelmicki, L., Paluchowska, B., Blinowski, K., Konwicki, M. (1987), *Phys. Status Solidi 102*, 375.
Pressley, R. J. (Ed.) (1971), *Handbook of Lasers*. Cleveland, OH: CRC.
Rado, G. T., Folen, V. J. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 62.
Rado, G. T., Suhl, H. (1962), *Magnetism*. New York: Academic, p. 65.
Rodic, D., Guillot, M. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 86*, 7.
Rodic, D., Konstantinović, J., Szytula, A. (1986), *Solid State Commun. 58*, 111.
Rodic, D., Szytula, A., Tomkowicz, Z., Guillot, M., Le Gall, H. (1988a), *J. Magn. Magn. Mater. 75*, 79.
Rodic, D., Tomkowicz, Z., Guillot, M., Le Gall, H. (1988b), *J. de Phys. 49*, C8-979.
Rodic, D., Tomkowicz, Z., Szytula, A., Napijalo, M. Lj. (1989), *Solid State Commun. 73*, 243.
Rodic, D., Tellgren, R., Guillot, M. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 94*, 659.
Rosenwaig, A. (1970), *Can. J. Phys. 48*, 2857.
Satya Murthy, N. S., Natera, N. G., Youssef, S. I., Begum, R. J. (1969), *Phys. Rev. 181*, 969.
Sayetat, F. (1974), Thesis, University of Grenoble.
Sayetat, F. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 3619.
Sayetat, F. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 58*, 334.
Sayetat, F., Boucherle, X., Tchéou, F. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 46*, 219–232.
Sayetat, F., Boucherle, X., Tchéou, F. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 49*, 225.
Schieber, M., Holmes, L. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 1159.
Schieber, M., Lin, C. C., Van Vleck, J. H. (1966), *Phys. Chem. Solids 27*, 1041.
Schull, C. G., Wilkinson, M. K. (1952), *Bull. Am. Phys. Soc. 27*, 2.
Silant'ev, V. I., Popov, A. I., Zvezdin, A. K. (1980), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 78*, 640 [*Sov. Phys. – JETP 51*, 323 (1980)].
Simsa, Z., Brabers, V. A. M. (1975), *IEEE. Trans. Magn. MAG-11*, 1303.
Smart, J. S. (1966), *Effective Field Theories of Magnetism*. London: Saunders.
Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959), *Ferrites*. New York: Wiley-Interscience.
Sokolov, V. I. (1967), *Sov. Phys. – JETP 24*, 218.
Sokolov, V. I., Than Duc Hien (1967), *Sov. Phys. – JETP 25*, 986.
Srivastava, C. M., Aiyar, R. (1987), *J. Phys. C 20*, 1119.
Srivastava, C. M., Srinivasan, G., Nanadikar, N. G. (1979), *Phys. Rev. B 19*, 499.
Streever, R. L., Caplan, J. P. (1970), *Phys. Lett. 33 A*, 413.
Svare, I., Seidel, G. (1963), in: *Paramagnetic Resonance*, Vol. 2: Low, W. (Ed.). New York: Academic.
Tchéou, F. (1972), Thesis, University of Grenoble.
Tchéou, F., Bertaut, E. F., Fuess, H. (1970a), *Solid State Commun. 8*, 1751.
Tchéou, F., Bertaut, E. E., Delapalme, A., Sayetat, F.,

Fuess, H. (1970b), in: *Int. Conf. on Rare Earth Elements,* Colloq. CNRS 180, Vol. II, p. 313.
Tyablikov, S. V. (1956), *Fiz. Met. Metalloved. 3,* 10.
Vandenberghe, R. E., Vanleerberghe, R., Robbreeht, G. G. (1980), *Phys. Status Solidi 59,* 607.
Van Vleck, J. H. (1932), *Electric and Magnetic Susceptibilities.* Oxford University Press, Oxford.
Van Vleck, J. H. (1947), *Ann. Inst. Henri Poincaré 10,* 80.
Van Vleck, J. H. (1962a), *Rev. Mat. Fis. Teor. Uni. Nat. Tucuman 14,* 189.
Van Vleck, J. H. (1962b), *J. Phys. Soc. Jpn. 17,* 352.
Vassiliev, A., Nicolas, J., Hildebrandt, M. (1961a), *C. R. Acad. Sci. 252,* 2681.
Vassiliev, A., Nicolas, J., Hildebrandt, M. (1962a), *C. R. Acad. Sci. 253,* 242.
Volkova, N. V., Goryaga, A. N. (1971), in: *Magnetic and Crystal Chemical Studies of Ferrites:* Belov, K. P., Tretyakov, Y. D. (Eds.). Moscow, Moscow University Press, p. 142.
Watson, R. E., Freeman, A. J. (1961), *Acta Crystallogr. 14,* 27.
Weiss, P. (1907), *J. Phys. Radium* 469.
West, R. G., Blankenship, A. C. (1967), *J. Am. Ceram. Soc. 50,* 343.
White, J. A., Van Vleck, J. H. (1961), *Phys. Rev. Lett. 64,* 12.
White, R. L., White, R. M. (1968), *Phys. Rev. Lett. 20,* 6.
White, O. G., Edmonson, C. A., Goldfarb, R. B., Patton, C. E. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 2361.
Wichersheim, K. A., White, R. L. (1962), *Phys. Rev. Lett. 8,* 483.
Wilber, W. B., Kabos, P., Patton, C. E. (1983), *IEEE Trans. Magn. MAG-19,* 1862.
Wolf, W. P. (1957), *Phys. Rev. 108,* 108.
Wolf, W. P. (1965), in: Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 1964. London: The Institute of Physics and the Physical Society.
Wolf, W. P., Ball, M., Hutchings, M. T., Leask, M. J. M., Wyatt, A. F. G. (1962), *J. Phys. Soc. Jpn. 17,* 443.
Wyckoff, R. (1953), *Crystal Structure.* New York: Interscience.
Yafet, Y., Kittel, C. (1952), *Phys. Rev. 87,* 290.
Yeung, Y. Y., Newman, D. J. (1986), *J. Phys. C* 3877.
Yosida, K., Tachiki, M. (1957), *Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 17,* 331.
Yvon, J. (1945), *Cah. Phys. 28,* 1.
Zvezdin, A. K., Matveev, V. M. (1972), *Zh. Eskp. Teor. Fiz. 62,* 621.
Zvezdin, A. K., Mukhin, A. A., Popov, A. I. (1977), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 72,* 1097 [*Sov. Phys. – JETP 45,* 573 (1977)].
Zvezdin, A. K., Matveev, V. M., Mukhin, A. A., Popov, A. I. (1985), *Redkozemel'nye iony v magnitouporyado chennykh kristallokn.* Moscow: Nauka.

一般阅读资料

Anderson, P. W. (1963), in: *Solid State Physics,* Vol. 14: *Advances in Research and Applications:* Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press.
Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism.* New York: Van Nostrand.
Chen, C. W. (1985), *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials.* New York, Dover.
Chikazumi, S. (1964), *Physics of Magnetism.* New York: Wiley.
Pauthenet, R. (1982), in: *High Field Magnetism, Proc. of the Int. Symp. on High Field Magnetism, Osaka 1982:* Date, M. (Ed.). Amsterdam: North Holland, p. 77.
Rado, G. T., Suhl, H. (1964), *Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials.* New York: Academic.
Slick, P. I. (1980), *Ferromagnetic Materials,* Vol. 2. New York: North Holland.
Smit, J., Wijn, H. P. J. (1959), *Ferrites.* New York: John Wiley.
Stanley, K. J. (1972), *Oxide Magnetic Materials.* Oxford: Clarendon Press.
Van Vleck, J. H. (1932), *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.* Oxford: Clarendon Press.
Wolf, W. P. (1961), in: *Reports on Progress in Physics,* Vol. XXIV: Ferrimagnetism: Stickland, A. C. (Ed.). London: The Institute of Physics and The Physical Society.
Wohlfarth, E. P. (1980), *Ferromagnetic Materials:* Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North Holland.

9 液态、非晶态和准晶态合金的电性

Uichiro Mizutani
Department of Crystalline Materials Science, School of Engineering,
Nagoya University, Nagoya, Japan
(陈金昌 译校)

目 录

符号与缩语表

$a(K)$	结构因子
$a(K,\omega)$	动力学结构因子
A	原子量(g)
B	通量密度
D	电子扩散系数(cm^2/g)
d	密度(g/cm^3)
e	电子的电荷
e/a	电子浓度
E_B	结合能
E_C	迁移率边
E_F	费米能级
F	屏蔽库仑势在费米球上的平均值
g	费米面处的电子与相应自由电子的态密度比值
$g(r)$	双体分布函数
H	磁场强度
$\hbar$	普朗克常量
K	波数

符号	含义
k_F	费米动量
L_{in}	非弹性散射引起的扩散长度
m	电子质量
$N(E_F)$	E_F 处的态密度
r	半径，距离
R_H	Hall 系数测量值
S	热电势
S_F	自由电子费米面的面积
S/T	热电势的温度系数
t	膜的厚度
T	温度
T_C	超导转变温度
$U(K)$	赝势
v_F	平均费米速度
$-2W(T)$	德拜-瓦勒因子
γ	电子的比热系数
Δ	特征温度
Θ_D	德拜温度
λ	电子-声子耦合常数
Λ_F	传导电子弹性碰撞的平均自由程
ξ	热电参数
ρ	电阻率
$\Delta\rho$	电子-声子非弹性散射贡献
σ	电导率
τ	弛豫时间
$\phi(r)$	双体势
χ	磁化率
b. c. c.	体心立方
DOS	态密度
ET	前过渡金属
f. c. c.	面心立方
FK	Frank-Kasper 相
LT	后过渡金属
OPW	正交平面波
PCR	压力系数

PE	光发射
PES	光发射谱
TCH	Hall 系数的温度系数
TCR	电阻率的温度系数
UPS	紫外光发射谱
XPS	X 射线发射谱

• p. 101 •

9.1 引　言

最近10年来，有关非晶态金属的电子输运性能已被广泛评述(Cote 和 Meisel，1981；Mizutani，1983；Nangle，1984；Howson 和 Gallagher，1988)。按照 Mizutani 的观点，依据磁性态可把非晶态金属分为五类，在五类各自的电子结构的基础上，强调了讨论电子输运性能的需要。在五类中，Fermi 能级 E_F 处的态密度(以下缩写为 DOS)被 sp-电子单独占领的第Ⅴ类非晶态合金，最适宜用来检验包括 Boltzmann-型一般散射机制及局域化效应在内的各种散射模型。自1984年发现准晶以来，已进一步保进了对非周期性体系内电子输运的研究。也曾对准晶的电子输运性能进行了评述(Kimura 和 Takeuchi，1991；Poon，1992)。因此，对包括液态、非晶态等金属及准晶在内的非周期性体系的电子结构及输运性能的现有理解以统一方式作一概括是适时的。

下面将讨论非晶态金属及准晶的电子输运性能，按著者本人早期采用过的同样的分类图。它们被列在表9-1中。以电子比热系数测量值及磁性作为分类的依据。这儿特别强调的是位于 E_F 处 DOS 值的大小，因为它在决定电子输运性质中起着关键性作用。

表 9-1　非晶态合金与准晶的分类(T_c 是居里温度，χ 是磁化率，γ 是电子的比热系数)

Group	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ		Ⅴ
Magnetic states	ferromagnetism	weak ferromagnetism	spin glass or Kondo states	paramagtetism		weak paramagnetism or diamagnetism
Properties	$T_c>300$K	$T_c\ll300$K	temperature dependent χ	$\gamma>3$mJ/(mol K^2)	$1.5<\gamma<3$mJ/(mol K^2)	$\gamma<1.5$mJ/(mol K^2)
Dominant electrons at E_F	d-electrons	d-electrons	d-electrons	d-electrons	(sp+d)-electrons	sp-electrons
Amorphous alloys	Fe-Co-Zr Fe-B，Co-B， Fe-Co-B-Si	Fe-Zr Fe-Hf	Pd-Si-Mn Fe-Mn-B-Si Co Mn-B-Si	Cu-Zr，Cu-Ti Ni-Zr，La-Al Y-Al，Ni-Al-X (X=Ti，Zr，La)	Ca-Al，Ca-Mg Ca-Zn，Al-Ni-Zr Ni-P，Mo-Ru-P Ca-Mg-Al	Mg-Zn，Mg-Cu Ag-Cu-X (X=Mg，Al，Si，Ge) Mg-Zn-X(X=Ga，Sn)
Quasicrystals			Al-Mn-Si Al-Mn-Cu			Al Li-Cu Mg-Al-X (X=Ag，Cu，Zn) Mg-Ga-Al-Zn Al Cu-V Al-Ru-Cu

• p. 102 •

表9-1中第Ⅰ类非晶态合金指的是铁磁性稳定的非晶态合金，由测得的电子比热系数能可靠推得 E_F 处的 DOS。换言之，可从自旋波的比热很精确地得到磁性贡献项。第Ⅱ及第Ⅲ类非晶态合金，直到很低温均呈现弱磁性。已知在低温下，磁性比热与温度呈现复

杂关系，故不可能从比热与温度的线性关系中得到能带项的贡献，因此想用它来解释电子输运性质显得十分困难。

在表 9-1 的五类金属中，第Ⅳ及第Ⅴ类合金是非磁性的，因此值得精心研究其电子输运性能。事实上，本章集中讨论这两类的数据。与其指的是不熟悉的类名，倒不如简单地把第Ⅳ类及第Ⅴ类分别称为 d-及 sp-电子体系。为了简化起见，把电子比热系数的测定值 γ_{exp}高于 3mJ/(mol·K²)的定义为 d-电子体系，而把 γ_{exp}值低于 1.5mJ/(mol·K²)的称为 sp-电子体系。

据电子比热系数测定值把非磁性金属区分为 sp-及 d-电子体系当然是带有某种任意性。事实上存在某些合金或合金体系，它们的 γ_{exp}值恰好介于上述两个 γ_{exp}之间。这些合金 E_F 处的 DOS 几乎被 sp-及 d-电子等量占有。例如，钙基非晶态合金指的就是(sp+d)-电子体系。

值得一提的是，由测得的 γ_{exp}值经电-声子增强效应的适当修正后即可得真实的态密度。但电-声子增强因子的计算并不总是可能的。我们也认识到，不论是什么样的结构及合金体系，电-声子增强因子均分布在 0.2--0.6 之间，而且随成分变化很慢，因此，在大部分情况下，γ_{exp}值的修正项并不重要。所以，在本章中用 γ_{exp}值表示在 E_F 处的 DOS 值。

下一步集中研究 sp-，(sp+d)-，及 d-电子三类非晶态合金在温度 2—300K 区间的电阻率随温度变化的类型。如图 9-1 所示，在某一给定合金体系内，随电阻率的增高，ρ-T 曲线总是被按字母顺序(a)至(e)五种类型之一所表示(Mizutani，1988a 及 b)。(a)型曲线表示在整个温区内 ρ-T 曲线的电阻率温度系数 TCR 均为正值。随着电阻率的增加，在较高温处开始出现负的 TCR，而在低温处保持正的 TRC。故在中间某一温度处得到电阻率极大值，这样的 ρ-T 曲线称为(b)型。与电阻率极大值相对应温度随着电阻率增加而逐步降低甚至消失。这对应着(c)型，以在整个温区内具有负的 TCR 值为特性。曲率呈凸状且在低温处 ρ 与温度保持二次方关系。在低温处，若温度的二次方关系遭破坏，此时 ρ-T 曲线称为(d)型。(d)型 ρ-T 曲线在整个温区内似乎更接近线性。随着电阻率进一步增加，ρ-T 曲线甚至变为凹形并称之为(e)型。因此，如上述所说，在金属领域的高电阻率极限区将出现一临界类型。正如将在 9.2 节中讨论的那样，与其用电阻率不如用电导率来更好地描述(d)型及(e)型的 ρ-T 曲线。

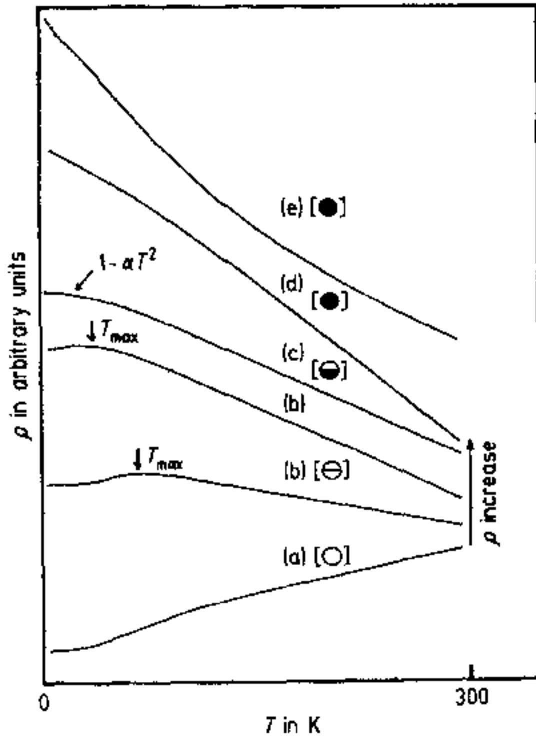


图 9-1 在 2—300K 温区，对包括非晶态金属、准晶及内含大单胞的晶体近似在内的非周期系数中所观测到的 ρ-T 类型的示意图。在给定合金体系中随电阻率的增高按字母顺序出现 (a) 至(e)型指定不同的符号。系数 α 取正值(Mizutani，1992)

• p. 103 •

本章的概貌如下所述。由于现有理论已被 Howson 及 Gallagher(1988)作了很好的评述,我们更适宜介绍有关液态、非晶态金属及准晶的许多实验资料,尽可能系统化并试图用统一模型来解释它们。在 9.2 节中,叙述本章中所采用的基本方法,并依据现有的理论对在液态及非晶态合金中观测到的有代表性的数据加以讨论。9.3 节中,评述液态金属及合金的电子结构及电子输运性能。有关液态金属的主题仅仅是限于与非晶态金属及准晶具有共同的命题,即电子的输运性能。9.4 节到 9.6 节分别论述 sp-、(sp+d)-及 d-非晶态金属的电子结构及电子输运性能。有关用价带结构简要讨论非晶态相的稳定性由 9.4.1 节来完成。9.7 节中涉及准晶的电子结构、相稳定性及输运性能。非周期性体系的散射机制统一模型则总结在 9.8 节中。

• p. 104 •

9.2 无序金属体系的电子输运性能

9.2.1 非晶态合金 ρ-γ 曲线图的作用

为了有关电阻率与温度相关性讨论的方便,Mizutani 等(1990b)把非晶态合金的剩余电阻率 ρ_0 对 E_F 处 DOS,即 $N(E_F)$,或电子比热系数 γ_{exp}作图。OK 下的电导率 σ 或电阻率 ρ 与 $N(E_F)$的函数关系由已知 Drude 公式表示:

$$\sigma_0 = \rho_0^{-1} = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{e^2}{3}\Lambda_F v_F N(E_F) \tag{9-1}$$

其中 m 是电子质量,τ 为弛豫时间,e 为电子电荷,Λ_F 是传导电子弹性碰撞的平均自由程,v_F 是平均 Fermi 速度。这儿我们预先假设能恰当定义平均自由程与 Fermi 速度。但当 E_F 处具有不同 v_F 值的载流子共存时,则定义就失掉它的严格含义。正如下面将讨论的那样,我们认为上述情况是相对低电阻率的 d-电子体系,体系内 sp-电子的传播高于 d-电子。然而,当 sp-电子的平均自由程几乎下降为一个平均原子间距,及它的 Fermi 速度相对于自由电子 v_F 充分下降时,作为传导载体,sp-电子与 d-电子的差异可能不再存在。在金属导电性的高电阻率那一端,假设 sp-及 d-电子二者的 Λ_F 与 v_F 均具有共同极小值。在此极端条件下,(9-1)式导致 ρ_0 与 $N(E_F)$值之间成反比,因而在 ρ_0 与 γ_{exp}曲线图上能画出双曲线[1]。原则上,在此极限曲线上方将不出现实验点,而恰好在该曲线下方出现实验点的事实,证明包括 sp-及 d-电子在内所有载流子,不论 γ_{exp}取值大小,对导电性有等同的贡献并呈现显著的局域化效应。下面我们将表明,许多 d-电子非晶态合金与高电阻率 sp-电子非晶态合金,正如上面描述的(d)型及(e)型的 ρ-T 曲线,总是出现在极限曲线下方并呈现弱局域化效应特征。

迄今已研究的大量非晶态合金的剩余电阻率 ρ_0 与 γ_{exp}测定值的曲线见图 9-2(Mizutani,1992)。为了避免来源不同的各种数据引起的误差,Mizutani 及其合作者收集来自同

---

1) (9-1)式能写成 $\rho=73.5A/(dv_F\Lambda_F\gamma_{exp})$,其中 A 是原子量(g),d 是密度(g/cm^3),v_F 是 Fermi 速度(cm/s),Λ_F 是平均自由程(cm),γ_{exp}是电子比热系数的测定值(mJ/mol K^2),ρ_0 是剩余电阻率($\mu\Omega$ cm)。不管包含什么相,比值 A/d 一般取值 10—11,而目前讨论则取定值 11。我们也把电-声子增强效应省略且假定可用 γ_{exp}表示 E_F 处的态密度。

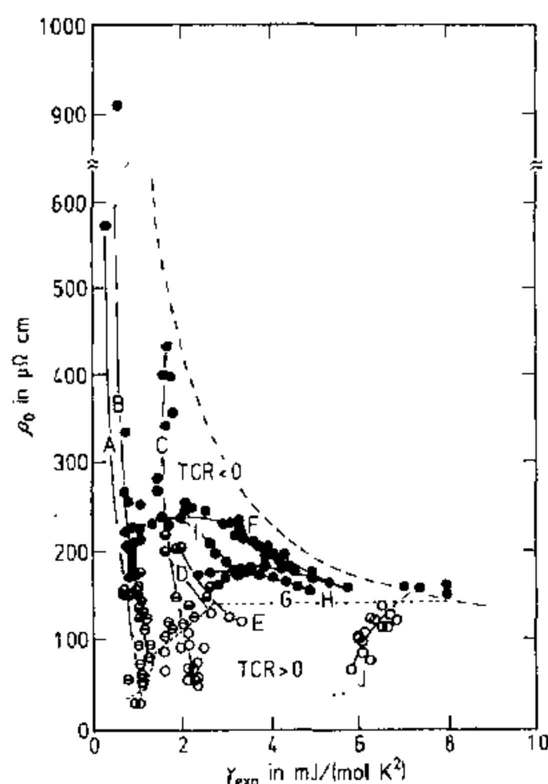


图 9-2　各类非晶态合金的剩余电阻率 ρ_0 随电子比热系数的测定值 γ_{exp} 的变化。
A：Ag-Cu-X(X=Si 与 Ge)及 Mg-Zn-X(X=Ga 与 Sn)；　B：Al-Ni-X(X=Si 与 Ge)，富 Al 的 Al-Ni-X(X=Ti，Zr 与 La)；　C：Ca-Mg-Al，Ca-Zn；　D：Ni-P；　E：Mo-Ru-P；　F：Ni-Zr-X(X=Al，Cu，Si 和 B)；　G：Cu-Zr；　H：Ni-Zr；　I：Cu-Zr-Al；　J：Co-B-X(X=Si，Al 与 Ni)。
一条短划线表示高电阻率极限曲线(见正文中的定义)。ρ-T 的类型采用图 9-1 中采用的符号作标记。一条虚线乃是一条边界线，越过边界线在 300K 附近 TCR 变号(Mizutani，1992)

一组样品所测的大量的 ρ_0 与 γ_{exp} 值。对每一组 ρ-γ 数值，一般均曾测过 ρ-T 曲线。因此，为了区分不同的 ρ-T 类型，在 ρ-γ 曲线图上，对于每一数据点指定用图 9-1 所标志的符号。
• p. 105 •

我们现在开始讨论许多合金体系的一系列数据在 ρ-γ 图上所处的位置。通过 Ag-Cu-X(X=Ge，Si)和 Mg-Zn-X(X=Ga，Sn)等非晶态合金的数据绘出一条曲线 A。曲线 A 位于离 ρ 轴最近处，表明它的 E_F 值落在 sp 能带内。发现曲线沿 ρ 轴略呈倾斜。这意味着只需 γ_{exp} 值略微减少，即可引起电阻率值巨大增加，导致 ρ 值增加不仅是由于 E_F 处载流子数目减少，由(9-1)式表明，也是由于伴随着 Λ_F 值的下降，沿曲线 A 由图 9-1 显示的 ρ-T 曲线依次出现(a)型到(e)型(数据见图 9-20)。事实上，正如下面将讨论的那样，由(a)型到(c)型 ρ-T 曲线有规则的变化对应着 Λ_F 值的连续下降。同样地，通过 Al-Ni-X(X=Si，Ge)及超过 65at.%的 Al 含量的 Al-Ni-X(X=Ti，Zr 与 La)等合金的数据绘出一条曲线 B。沿着曲线 B 再次出现 ρ-T 由(a)型到(e)型。在曲线 A 及 B 上所有非晶态合金具有 γ_{exp} 值低于 1.2mJ/(mol K^2)的特性，因而在 E_F 处的 DOS 受 sp-电子支配。我们把曲线 A 及 B 上的非晶态合金称为 sp-电子型非晶态合金。与 sp-电子非晶态合金的电子输运有关的细节将

在 9.4 节细述。

通过 Ca 基非晶态合金的数据绘出一条曲线 C，它几乎与 A 和 B 平行。正如在 9.5.1 节将作详尽讨论的那样，Ca 基非晶态合金在 E_F 处几乎具有同等数量的 sp-及 d-电子，这就是为什么它的 γ_{exp}值一致高于 sp-电子非晶态合金的 γ_{exp}值。除了在 E_F 处存在相当数量的 d-态外，还观测到 Ca 基非晶态合金的 ρ-T 曲线严格遵从上述提到过的关系；随着电阻率增加相继出现(a)型到(d)型(见图 9-30)。因此，Ca 基合金被指定为(sp+d)-电子非晶态合金。通过 Ni-p 和 Mo-Ru-p 非晶态合金的实验数据分别绘制曲线 D 和 E。尽管它们已移向更高的 γ_{exp}值，但(a)型到(c)型仍能观测到(Cote，1976)。

• p. 106 •

由诸如 Ti，Zr 及 Hf 等前过渡族金属(称为 ET)与由 Fe，Co，Ni 及 Cu 等后过渡族金属(称为 LT)的组合能形成稳定的非晶态合金。已知它们具有分裂的价带结构，分别由近 E_F 的 ET 的 d-能带与位于较高结合能处的 LT 的 d-能带所组成(Mizutani，1983)。这些二元非晶态合金以及诸如富 Zr 的 Cu-Zr-Al 及 Ni-Zr-X(X=Al，Si，B，Cu 等等)三元合金乃是典型的 d-电子体系，因为它们在 E_F 处的 DOS 总是由 d-电子起支配作用。这些 d-电子非晶态合金的大量数据呈现(e)型 ρ-T 曲线，而在图 9-2 上则落在由 F，G，H 及 I 为标记的曲线上。这儿需注意的是 Al-Ni-X(X=Ti，Zr 及 La)非晶态合金，当 Al 的浓度高于 65at.%时，属于 sp-电子体系，低于这一浓度则转属为 d-电子体系。反映合金价带结构的变化，富 Al 合金的 ρ-γ 数据落在曲线 B 上，而其余的则落在曲线 F 上。由上述讨论可明白：在 ρ-γ 图上由 A 到 F 曲线逐渐倾斜，告诉我们 E_F 处与 sp-电子共存的 d-电子的份额增加的程度。(sp+d)-与 d-电子非晶态合金的电子输运性能将分别在 9.5 与 9.6 节加以讨论。

在图 9-2 中一条高电阻率极限曲线被绘成长划曲线，这儿假定 Λ_F 为 4 Å 及 v_F 为 0.2×10^8cm/s是给定值，这种 Fermi 速度值的选取理由将在 9.2.2 节讨论。现在我们需强调的是，与自由电子的 v_F 值 10^8cm/s 相比，在高电阻率的极限下 sp-电子的 Fermi 速度 v_F 是如此下降，以至可与 d 电子的 v_F 值相比。因此，我们的高电阻率曲线在给定 $N(E_F)$下表示金属电导率可能的极小值。

sp-电子准晶态的电子输运性能已被进行广泛研究并把它与非晶态合金的性能对比讨论，结果是准晶的 ρ-T 曲线及 ρ-γ 的数据和上述描述的非晶态合金的数据具有同样的重要性。这意味着任一非周期性体系的散射机制，Bloch 条件不再满足，能用统一模型加以描述(见 9.7 节)。

9.2.2 现有理论的综述

9.2.2.1 玻尔兹曼输运机制

Ziman(1961)及 Faber 与 Ziman(1965)对简单的液态金属及其合金提出的电阻率公式是基于下列各假设：

(1)电子平均自由程已恰当定义且远大于平均原子间距。这适用于低电阻率区间，一般低于 100$\mu\Omega$ cm，且确保以玻尔兹曼输运方程为基础来解释输运理论。

(2)传导电子被看作是平面波。

(3)利用弱赝势下 Born 近似是有效的。

(4)传导电子与单独离子进行弹性散射。

在这些条件下,电阻率可以写成:

$$\varrho = \frac{3\pi}{4e^2\hbar v_F^2 k_F^4}\int_0^{2k_F} a(K)\,|U(K)|^2 K^3 dK \tag{9-2}$$

式中$U(K)$为赝势的 Fourier 变换,$a(K)$是结构因子,而积分则遍及散射波数 0—$2k_F$。由于积分区间所遍及的波数有限,因此进入(9-2)式中的仅是与原子结构及赝势有关的不完整的信息。特别是当考虑诸如准晶非周期性体系内的详细原子结构时,就会提出一系列的难题。

• p. 107 •

Ziman 注意到当(9-2)式积分上限 $2k_F$ 值与结构因子第一峰所对应的波数 K_P 值一致时,负的 TCR 与电阻率极大值的出现就会联系在一起。如图 9-3a 所示,sp-电子液态金属及合金在 $2k_F/K_P=1.0$ 附近出现负的 TCR,这与 Faber-Ziman 理论的预计相吻很好。但是,图 9-3b 清楚地表明,对 sp-电子非晶态合金,二者的吻合却不再保持,表明(9-2)仅适用于液态金属及其合金。

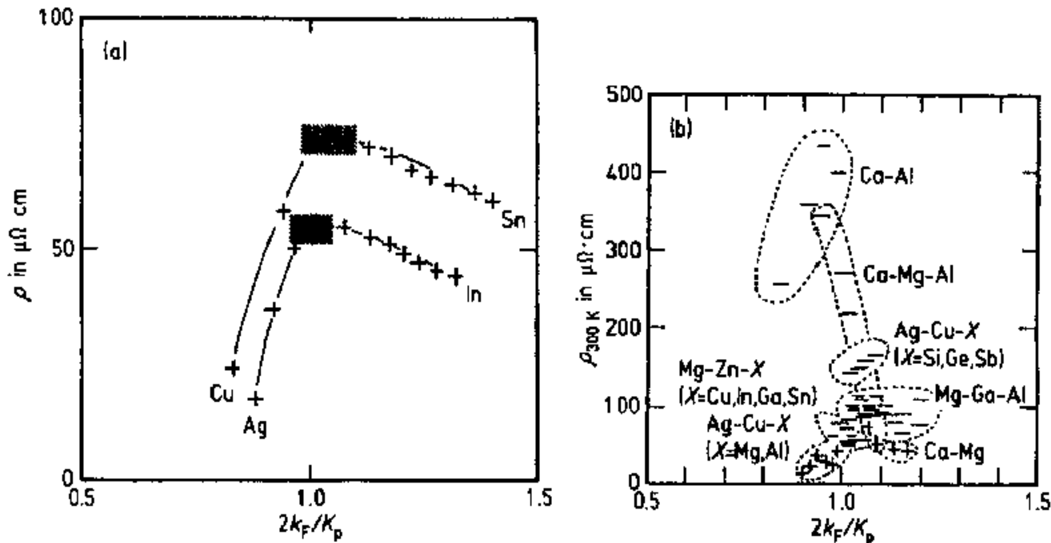


图 9-3 电阻率随 $2k_F/K_P$ 的变化。(a)液态 Cu-Sn 及 Ag-In 合金(从 Busch 和 Güntherodt, 1974 复判),(b)sp-电子非晶态合金(Mizutani,1988b)。通过自由电子模型或 Hall 系数的测定值获得 $2k_F$,而 K_P 是通过 X 射线衍射谱的第一峰得到。(+)及(−)符号分别表示正负的 TCR。液态中出现负的 TCR 区域以阴影表示

在 Faber-Ziman 理论所提出的几条假设中,对非晶态合金最有可能失效的是条件(4),因为低温下应以集体模式处理离子的热振动,并且应适当考虑电-声子非弹性相互作用。在(9-2)式中加入电-声子相互作用后所建立的推广 Faber-Ziman 理论(例如见 Meisel 和 Cote,1984)是

$$\varrho = \frac{3\pi}{4e^2\hbar v_F^2 k_F^4}\int_0^{2k_F}\left(\int_0^{\infty} a(K,\omega)\mathrm{d}\omega\right)|U(K)|^2 K^3 \mathrm{d}K \tag{9-3}$$

式中 $a(k,\omega)$是动力学结构因子。(9-3)式能近似地用下式表示(Cote and Meisel,1981; Mizutani,1987):

$$\rho=(\rho_0+\Delta\rho)\exp[-2W(T)] \tag{9-4}$$

式中 ρ_0 是剩余电阻率，$\Delta\rho$ 表示电-声子非弹性相互作用的贡献，而通常称为 Debye-Waller 因子的指数项是由准弹性散射所引起的。随着温度升高，第二项 $\Delta\rho$ 对电阻率增加作出贡献，而 Debye-Waller 因子使电阻率下降。因此，电阻率与温度的相关性由这些相互竞争、相互影响的关系微妙的因子决定。一般而言，电-声子非弹性项可略去，故当剩余电阻率很小时，在低温下 ρ 与温度呈 T^2 的关系(Mizutani，1983)。这对应着图 9-1 中(a)型的 ρ-T 曲线。随着剩余电阻率的增加，由于 Debye-Waller 因子的贡献开始占优势而导致高温下负的 TCR。这样很自然在某一居间温度下得到电阻率的极大值且使图 9-1 中(b)型充分再现。如图 9-4 所示，电阻率极大处的温度 T_{max} 随着电阻率的增加而逐渐下降，甚至降到绝对零度。此时电阻率与温度相关性在全温区内受 Debye-Waller 因子所支配：在低温处呈 T^2 关联而在高温处接近于线性关联。这就是图 9-1 中的(c)型。

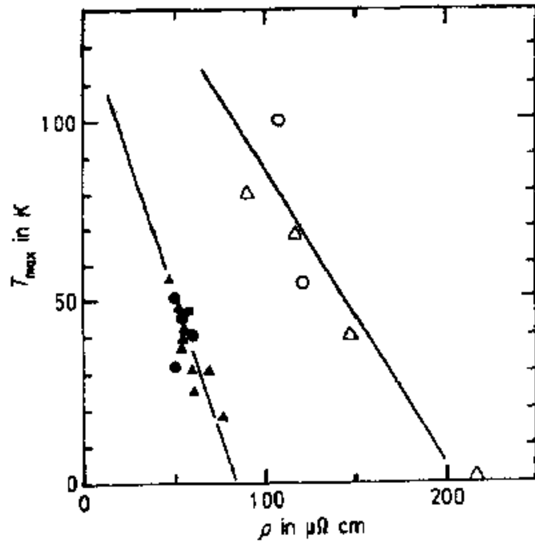


图 9-4　300K 下电阻率极大值处温度 T_{max} 随着电阻率变化：(○)Ca-Zn，(△)Ca-Mg-Al，(●,▲)Mg 基非晶态合金(Mizutani 等，1990a)

• p. 108 •

(9-2)及(9-3)式的假设均用到了赝势。已知赝势方法对金属或仅有 sp-电子能带组成的合金均能适用。为了把 Faber-Ziman 理论推广到液态过渡金属，Evans 等(1971)用 muffintin 势的 t-矩阵取代(9-2)式中的赝势。Dreirach 等人仅能成功地将被称为推广的 Faber-Ziman 理论运用于像 Ag-Sn 的贵金属-多价元素的液态合金。由于他们的成功，尽管在 E_F 以下存在 d-能带给建造赝势带来困难，但仍能按 sp-电子体系方法很好处理贵金属合金。正如将要在 9.4 节讨论的，像 Ag-Cu-Ge 那样的贵金属非晶态合金与像 Mg-Zn 那样的典型的 sp-电子型非晶态合金事实上具有同样的电子输运性能。Dreirach 等人也证实，对于 E_F 位于 d-带内的液态过渡金属及其合金的电子输运，用推广的 Faber-Ziman 理论得不到满意的解释。

上述论证清楚地表明，按推广的 Faber-Ziman 理论的预言，对 sp-电子非晶态合金，随着电阻率的增高，肯定会出现(a)型到(c)型的 ρ-T 曲线。按此模型，与 ρ-T 由(a)型过渡到(b)型相对应的是大约在超过 40μΩ cm 时出现负的 TCR，并与 $2k_F/K_P$ 的条件稍有偏离。这一点可用来说明图 9-3b 显示的数据，不论 $2k_F/K_P$ 取值大小，sp-电子非晶态合金的 TCR 在 40—60μΩ cm 处改变其正负号。但是，由于在解释 sp-电子准晶态的电子输运性能上遇到一系列困难，给上述成功的解释带来某些保留。简而言之，图 9-1 中所显示的 ρ-T 类型接连地变化对准晶体仍能保持。但是，由于在准晶态中观察到尖锐谱线所证实的多重散射线效应，我们必须承认放弃 Faber-Ziman 近似是必要的(见 9.7 节)。

• p. 109 •

假设 Fermi 速度近似取自由电子值 10^8cm/s，把测量所得的电阻率与电子比热系数的

插入值代入(9-1)式即能计算出平均自由程 Λ_F。只要 ρ-T 曲线是代表(a)至(c)型中之一，我们就认为上述假设是合理的。如图 9-5 所示，ρ-T 由(a)型接连变到(c)型对应着 Λ_F 值下降直到一个平均原子间距，我们将表明对 sp-电子准晶体，这一关系也是正确的。

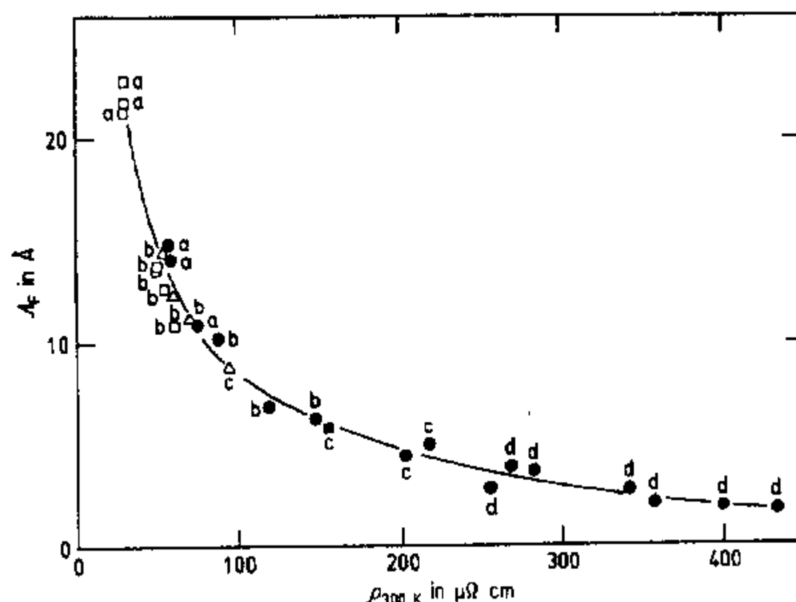


图 9-5 sp-电子非晶态合金的平均自由程 Λ_F 随电阻率的变化。图中也标出 ρ-T 特性的类型 (□)Ag-Cu-Mg，(■)Ag-Cu-Si，(△)Mg-Ga-Zn，(●)Ca-Mg-Al(Mizutani 等，1987a)

300K 附近非晶态合金的 TCR 对电阻率曲线 Mooij 关系是指在 160μΩ cm 附近 TCR 的符号由正变为负的状态(Mooij，1973)。Mizutani(1983)注意到 Mooij 关系仅对 d-电子体系正确，而对 sp-电子非晶态合金在 40—60μΩ cm 下改变正负号。按图 9-2，在 300K 附近仅有(a)型的 TCR 才有可能为正，而其余的 TCR 均为负值。正负的边界在图 9-2 中描绘为一条直线。可以看到沿着这边界线的电阻率随 γ_{exp}值增加而增高。而对下述图像更是一目了然，图 9-6 是 sp-和(sp+d)-电子非晶态合金的 TCR 对 ρ_{300K}作图。发现通过 TCR 变号线时的电阻率随 E_F 处 d-电子数量的增加而增高。这些结果意味着与 TCR 变号相联系的临界电阻率与电子结构有关，且随着 γ_{exp}值或 E_F 处 d-电子数量的增加而增高，并在 160μΩ cm 左右趋于水平。在 ρ-γ 图上依赖于电子结构的 Mooij 关系也许就是所谓的推广的 Mooij 关系。

· p. 110 ·

所谓 sd-散射模型是由 Mott(1972)提出的，该模型中假设液态过渡金属内担负传输电流的是 sp-电子，并且它被散射到 d-带的空穴内。无论如何，我们确信 d-电子的导电性与实验数据落在 ρ-γ 图中的高电阻率极限曲线附近的 sp-电子的导电性一样重要。通常总的电导率 σ_{tot}是由两种贡献串联相加而得：

$$\sigma_{tot} = \sigma_{sp}(\Lambda_F, v_F) + \sigma_d \tag{9-5}$$

其中 $\sigma_{sp}(\Lambda_F, v_F)$是与 Λ_F 及 v_F-有关的 sp-电子的导电率，σ_d 是 d-电子的导电率。结合图 9-5，我们强调 sp-电子体系接连出现 ρ-T 的(a)，(b)及(c)型，在保持类自由电子的 v_F 下，反映了 Λ_F 值由大约 20Å 降到一个平均原子间距。这意味着假如 sp-电子的平均自由

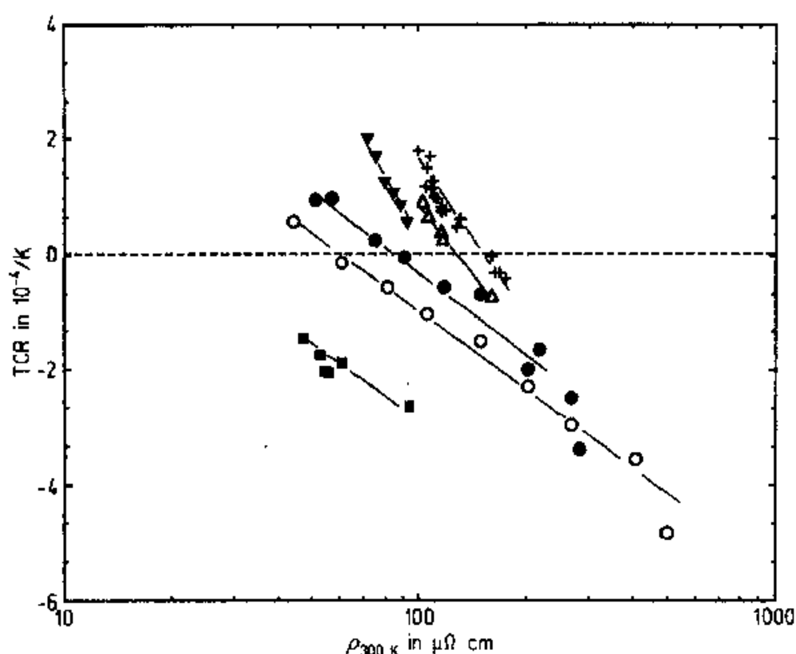


图 9-6 sp-与(sp+d)-电子非晶态合金内由$(1/\rho)(d\rho/dT)_{300K}$定义的 TCR 随 300K 时的电阻率的变化。如下的符号表示：

(■)Mg-Zn-Ca， (○)Ag-Cu-Ge， (●)Ca-Mg-Al， (▼)Pd-Si， (△)Ni-B-Si， (+)Ni-P

程高于 10Å，不管 γ_{exp}或 E_F 与 d-电子数量多少，都将会出现(a)型。但在 v_F 趋于它的最小值(约为 0.2×10^8cm/s)及 Λ_F 被限制在可能的最短值(即一个平均原子间距)的过程中，$\sigma_{sp}(\Lambda_F,v_F)$值将锐降，以至于降到与 σ_d 差不多，甚至低于 σ_d。下面将由有关的(9-7)式表明，假设 Fermi 速度是由自由电子的 Fermi 速度 v_F^{free} 与 g 因子乘积给定。对如此高的电阻率极限，在所得的(d)或(e)型的 ρ-T 曲线中，参与耦合的 σ_{sp}及 σ_d 均有弱局域效应的特征。

乍一看，可认为(9-5)式中的 σ_d 以及 σ_{tot}是随 E_F 处 d-电子的数量或电子比热系数的增加而升高。如果真是这样，在图 9-2 中对应 Mooij 边界的临界电阻率将随 γ 值的增加而下降。但实验中观测到的正好相反。例如图 9-2 的铁磁性非晶态合金中的(a)型几乎持续高达 150μΩ cm。因此，机制应是这样的，在 E_F 处 sp-电子具有足够长的平均自由程，仍能形成(a)型 ρ-T 曲线的前题下，随着 E_F 处 d-电子的 DOS 增加，事实上出现了 σ_{sp}的下降超过了 σ_d 的升高。这种解释仅仅是推测，进一步解释需对低电阻率 d-电子非晶态合金的(a)及(b)型 ρ-T 曲线中阐明 σ_{sp}与 σ_d 所起的作用。

· p.111 ·

9.2.2.2 偏离玻尔兹曼的输运机制

在最早由 Mott(1969)提出的表示式的基础上，我们首先讨论在 9.2.1 节中引入的高电阻率极限曲线的物理意义

$$\sigma=\frac{e^2g^2S_F^{free}\Lambda_F}{12\pi^3\hbar}\tag{9-6}$$

它能改写成与(9-1)式相似的形式

$$\sigma = \frac{e^2}{3}g^2 v_F^{free}\Lambda_F N(E_F)^{free} = \frac{e^2}{3}g v_F^{free}\Lambda_F N(E_F) \tag{9-7}$$

式中 S_F^{free} 是自由电子Fermi面的面积，定义 g 是 $N(E_F)$ 与相应自由电子 $N(E_F)^{free}$ 的比值。假设参数 g 的变化区间为 $0<g\leqslant1$。Mott 证明 $g=1$ 的液态可作为弱散射的极限处理，因而将服从 Ziman 理论，当 g 值低于 1 时，则含有局域化效应。他进一步猜想当 g 值降低 0.2—0.3 时，在膨胀的液态汞内能实现最小金属电导率。我们假设 Fermi 速度的极小值与选择 $g=0.2$ 是等价的，与 Mott 对膨胀的液态汞所建议的最小 g-因子相符。

Even 与 Jortner(1972)在压力为 1--1600atm，温区为 20—1475℃下测定了液态汞的电导率与 Hall 系数，发现密度介于 13.6—8.5g/cm³。图 9-7 中把膨胀液态汞的 g-因子随电阻率或电导率变化的原始数据重复绘制。图中 g^{-1} 由 Hall 系数的测定值 R_H 与相应的自由电子值 R_H^{free} 的比值得到。这清楚地表明，取 log-log 坐标，当电阻率大致超过 300μΩ cm 时，g 值几乎线性下降，因而此图能清楚地区分出弱散射区及强散射区。

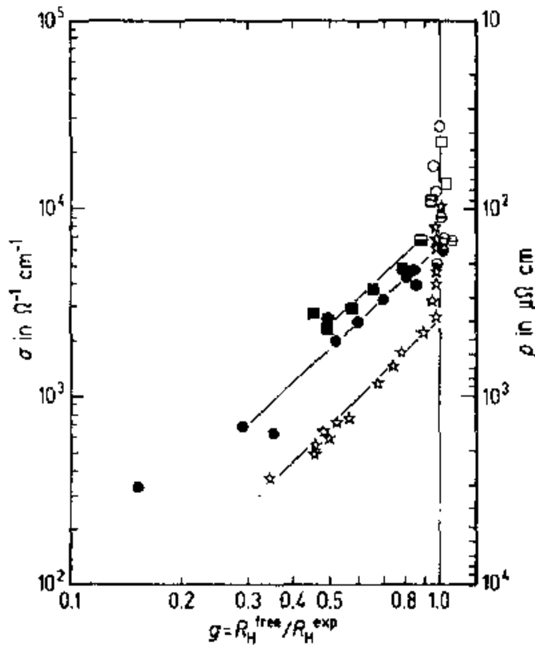


图 9-7 300K 下非晶态 Ag-Cu-Ge 合金(○,⊖,◒,●)，非晶态 Ca-Mg-Al 合金(□,⊟,⬓,■)及膨胀液态汞(☆)的电导率或电阻率随参数 g 的变化。各个非晶态合金的不同符号均被用来作为区分 ρ-T 类型：空心表示(a)型，空心中带一杠表示(b)型，半满表示(c)型及实心表示(d)与(e)型(Mizutani,1992)

对非晶态 Ag-Cu-Ge 及 Ca-Mg-Al 合金，已测定 ρ-T 各种类型及比值 R_H/R_H^{free}(见 9.4 及 9.5 节)。这些数据也包括在图 9-7 中。图中所示的 ρ-T 类型所使用的符号均与图 9-2 中所使用的相同。很显然，可看到液态汞与非晶态合金之间随 g 的变化看来十分相似。因此，$g=1$ 弱散射区内出现(a)，(b)及(c)等类型，而 $g<1$ 强散射区内出现(d)及(e)型。肯定上述分析不仅是由于液态与玻璃二者的散射机制的相似性，而且(a)型到(c)型加入弱散射极限，(d)与(e)型加入强散射极限这样的划分是正确的。它可能要求 Ag-Cu-Ge 合金体系中 Ge 原子作为间隔原子，并要求与膨胀液态汞处在温度压力均相同情形下的原子把金属元素 Ag 及 Cu 的平均原子间距扩展。

· p.112 ·

目前感兴趣的是使现有的论点与 Mott(1969,1981)提出的最小金属电导率的概念相互一致。特别是在 Abrahams 等人的局域标度理论出现以后(1979)，已完成大量实验与理论研究，用来检验在掺杂半导体中是否存在最小的金属电导率。例如，Kaveh 与 Mott (1982)考虑了电子的量子扩散后得到了 E_F 靠近迁移率边 E_c 时的电导率公式

$$\sigma = \sigma_B\left[1 - \frac{3}{(k_F\Lambda_F)^2}\left(1 - \frac{\Lambda_F}{L_{in}}\right)\right] \tag{9-8}$$

式中 σ_B 是原始 Boltzmann 电导率表示式，k_F 是具有电子浓度 n 的 Fermi 动量，$k_F=$

$(3\pi^2 n)^{1/3}$，而 L_{in}是由非弹性散射所致的扩散系数。

• p. 113 •

Thomas 等人(1981)通过测定 Si：P 半导体的低温比热与低温电导率来讨论最小金属电导率，他们的数据被重画在图 9-8 中，把图 9-2 中非晶态合金的数据归并成扇形画入图 9-8。此外，准晶态的高电阻率数据(见 9.7 节)也画入其内。在图 9-2 中呈现的高电阻率极限曲线以直线 A 出现在图 9-8 内。很明显，掺入晶体的半导体的性能与非晶态及准晶态合金不同，主要特征表现为具有 $10^{18}/cm^3$ 低电子浓度，从而得到自由电子的 Fermi 速度仅为 10^6—10^7cm/s，及由于在周期性晶格内传播而获得 Λ_F 为 50—100 Å 的较长平均自由程。将这些值代入 Boltzmann 方程(9-1)得到图 9-8 中线 B。必须注意的是线 B 不是高电阻率的极限曲线，而是代表了掺杂半导体的原始 Boltzmann 输运行为。随着 γ 值下降，在 Si：P 半导体中与线 B 发生明显的偏离，曾用与最小金属电导率有关的(9-8)式讨论(Kaveh 和 Mott，1982)。在与掺杂半导体的数据相比后表明，我们的高电阻率极限曲线 A 仅适用于电子浓度介于 10^{21}—$10^{22}/cm^3$ 的金属区。这是因为我们认为由自由电子 Fermi 速度 10^8cm/s 与 g 为 0.2 的乘积所得的 Fermi 速度的极小值仅在上述电子浓度范围内适用。

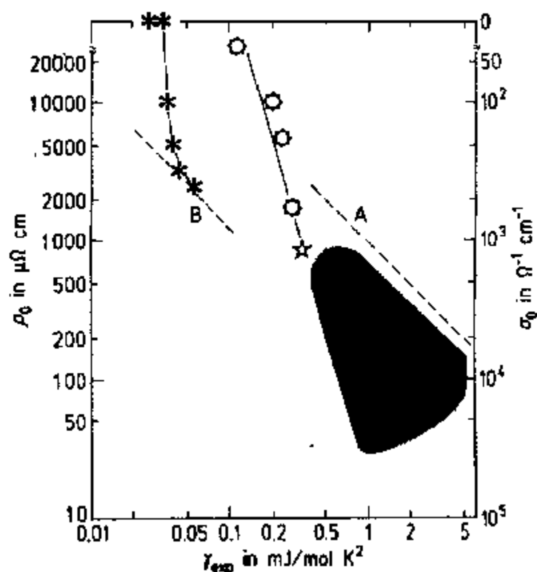


图 9-8 剩余电阻率 ρ_0 随电子比热系数测定值 γ_{exp}的变化。对 Si：P 掺杂半导体(＊)和 Al-Ru-Cu (○)及 Al-Li-Cu(☆)等准晶。图 9-2 中画出的全部数据均包括在扇形面积内。线 A 对应着图 9-2 中的高电阻率极限曲线。线B是把 $v_F = 7\times10^6$cm/s 及 $\Lambda_F = 100$ Å 代入适用于掺杂半导体的(9-1)式计算而得(Mizutani，1992)

9.2.2.3 *弱局域化效应*

正如图 9-1 所示，(c)型 ρ-T 曲线并不是最终形式，且随着电阻率进一步增高而进一步变化。不管包含的是非晶相还是准晶相，sp-与 d-电子体系在高电阻率极限时均出现(d)型与(e)型。原始的 Faber-Ziman 理论不能推得(d)型和(e)型。由于电阻率是如此之高，以至于传导电子的平均自由程与一个原子间距可比拟或是参数 $k_F\Lambda_F$ 趋近于 1 时，基于 Boltzmann 输运方程的任一理论将失效。在此情况下，弹性散射将占支配地位。这将导致两个重要效应：明显的电子量子相干效应，以及电子的动力学屏蔽延缓导致电子-电子相互作用的增强。

弱局域化效应是传导电子沿自交叉途径上运动的量子相干的结果，该处按顺时针及反时针回路的两个波函数的振幅是相干的，并且电子经弹性碰撞后返回出发点的几率增强(Bergmann，1984)。相干性导致电子运动返回出发点的几率增强意味着电导率下降或电阻率增高。但是，在一定温度下和声子的非弹性散射将破坏相干波函数相位的相干性并且随着温度升高相干性逐渐消失。这很自然地导致负的 TCR。在高电阻率区，为便于更好

测量及讨论输运机制，我们宁用电导率而不用电阻率。基于非弹性散射的量子相干效应与温度的相关性可以表示为

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar}\left(\frac{1}{D\tau_0}\right)^{1/2}\left[\frac{2}{\pi} - \left(\frac{\tau_0}{\tau_1}\right)^{1/2}\right] \tag{9-9}$$

式中 τ_0 是 0K 下弹性弛豫时间，τ_1 是电-声子相互作用的非弹性弛豫时间，D 是由公式 $D=v_F\Lambda_F/3$给出的电子扩散系数。无论如何，存在一个对量子相干效应有影响的与自旋-轨道散射相联系的附加过程(Fritsch 等，1987；Howson 和 Gallagher，1988)。因此，量子相干性的温度相关性并不是很简单，而主要是由(9-9)式中 τ_1 项引起的，它可表示为 T^{-p}，$p=2$—4。由此，低温下电导率将变为与 $T^{p/2}$成正比。

· p. 114 ·

对无序体系内增强的电子-电子相互作用也曾做了广泛研究。由库仑相互作用而导致的电导率校正项与温度的关系可表示为

$$\Delta\sigma = \frac{1.3e^2}{4\pi^2\hbar}\left[\frac{4}{3} - 3F^* - \frac{2}{\ln T_c/T)}\right]\left(\frac{kT}{2\hbar D}\right)^{1/2} \tag{9-10}$$

式中 D 是扩散系数，T_c 是超导转变温度，$F^*=F-\lambda$，F 是屏蔽库仑势在 Fermi 球上的平均值，而 λ 是电-声子耦合常数(Altshuler 和 Aronov，1985)。除了超导非晶态合金外(超导涨落在温度高于 T_c 时对电导率与温度的关系有影响)，由式(9-10)可以认为 σ 与温度是平方根的关系。

· p. 115 ·

图 9-9 是以 log-log 标度绘制 sp-及 d-高电阻率非晶态合金的电导率与温度的关系

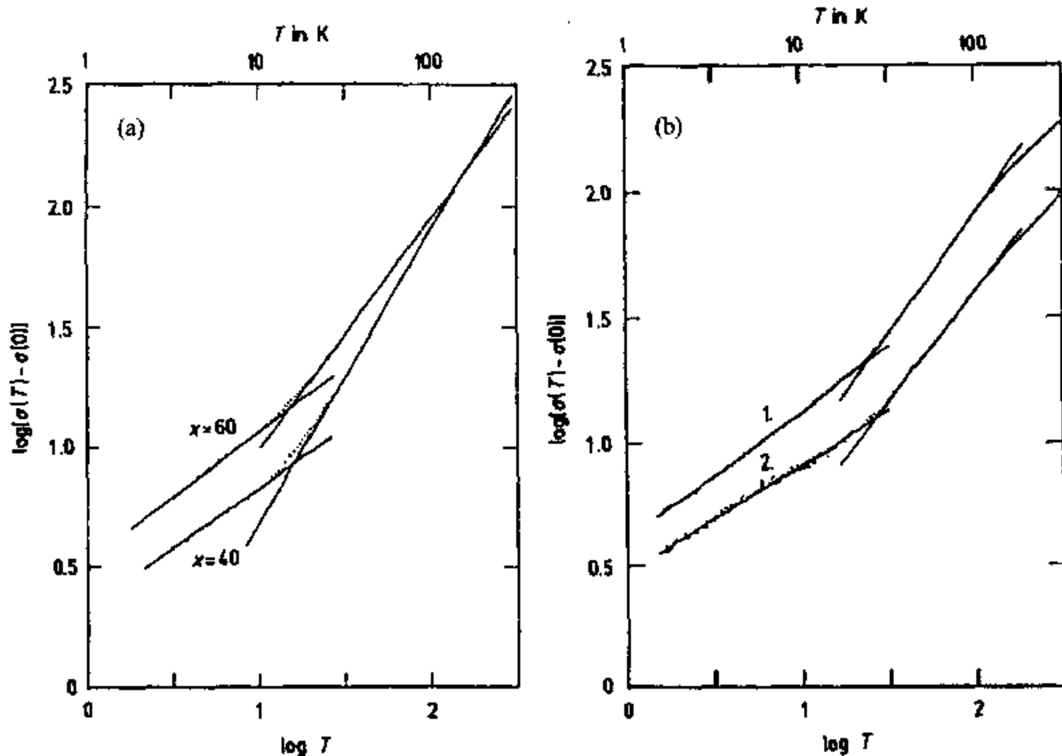


图 9-9 $\log[\sigma(T)-\sigma(0)]$随 $\log T$ 的变化。(a)非晶态合金$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Ge_x$，$x=40$ 与 60。(b)非晶态合金(1)$(Ni_{33}Zr_{67})_{0.8}Si_{0.2}$，(2) $Cu_{50}Zr_{30}Al_{20}$。各组数据的两条直线的斜率在低温及高温下分别取值 1/2 及 1 (Mizutani 等，1988a)

图。假设电导率可写成下式：

$$\sigma(T)=\sigma(0)+AT^{p} \tag{9-11}$$

式中 A 与 p 乃是拟合参数。两组数据在 15K 以下与 30K 以上均拟合成两条斜率不同的分离直线。在各自温区内得到指数 p 近似为 1/2 及 1。这儿应注意，(d)型与(e)型的 ρ-T 曲线均能转变成统一的电导率与温度的关系。事实上，许多非晶态合金在低于 15K 下的 $\sqrt{T}$ 关联已作了报道(Cochrane 和 Strom-Olsen，1984)，正如将在 9.7 节所示，高电阻率 sp-电子的准晶态也遵从同样的温度相关性。因此，我们认为对具有高电阻率的非晶态合金及准晶态，(9-11)式中的指数在低于 15K 时 $p=1/2$，在高于 30K 时 $p=1$ 的取值应是十分普遍，它们的 ρ-T 曲线均具有(d)型及(e)型的特征。

sp-电子 Ag-Cu-Ge 非晶态合金的电导率随温度平方根变化的数据再次绘在图 9-10 中，图中同时绘出对应的 Hall 系数的数据。从中可看到，Hall 系数也服从 $\sqrt{T}$ 的关联，不过它的斜率是电导率的两倍。这一结果与 Altshuler 等(1980)提出的增强电子-电子相互作用模型的结论一致。大约在高于 30K 时观测到 $p=1$，认为是由非弹性电-声子散射造成电子的退局域过程所引起的。

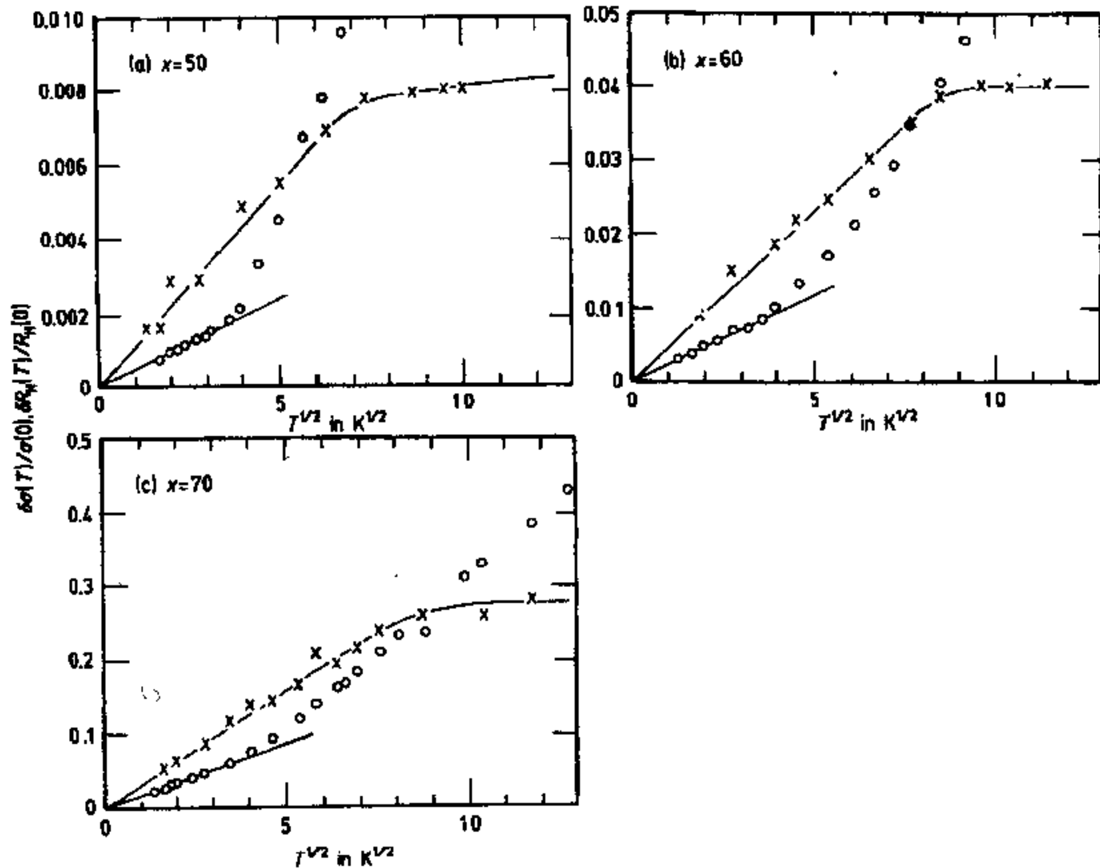


图 9-10　非晶态$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Ge_x$ 合金的 $\delta\sigma(T)/\sigma(0)$ (○)与 $\delta R_H(T)/R_H(0)$(×)随温度平方根的变化。(a) $x=50$，(b) $x=60$，(c) $x=70$(Sakamoto 等，1988)

在体系维数变化下研究电导率与温度相关性的变化，也能得到与局域化效应有关的有价值的信息。正如图 9-11 所示，高电阻率非晶态合金 Ag-Cu-Ge，当它的薄膜的厚度足够厚，以致可把它看成三维体时，在低温下电导率与温度呈平方根关联。但当它的厚度减少到 50Å，体系变为二维时，就转变成温度的对数关联。对二维体系，量子相干与相互作用两个效应都能导致电导率与温度的对数关联。因此对于高电阻率非晶态合金，我们认为，这就是弱局域化效应能支配电导率与温度相关性的一个附加证明。

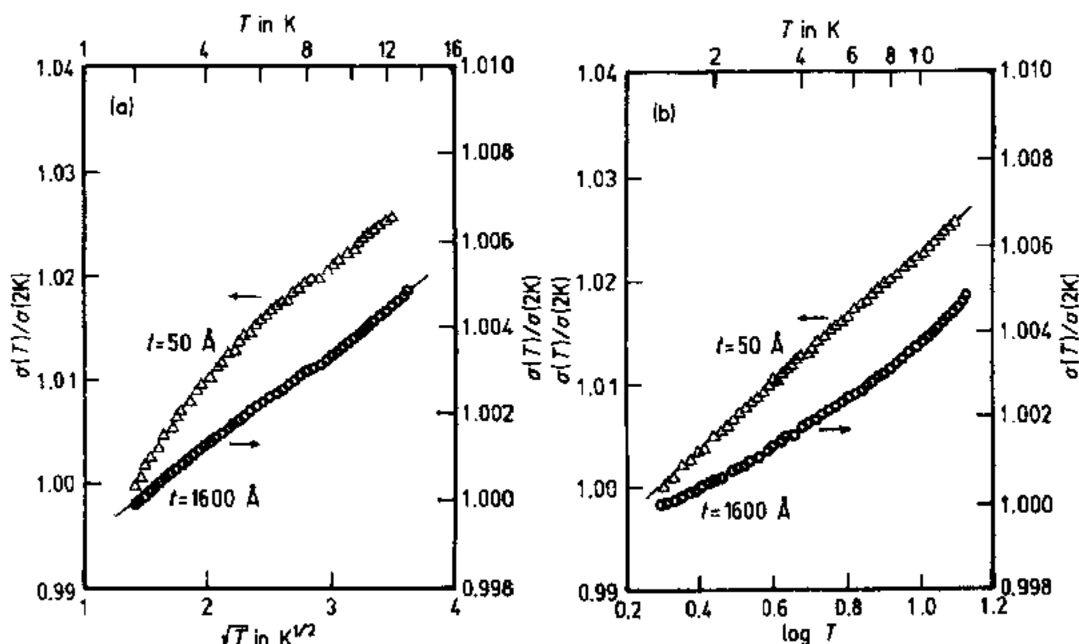


图 9-11 膜厚为 1600Å(○)与 50Å(△)的非晶态合金$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{40}Ge_{60}$的电导率与温度的相关性，图(a)温度以平方根标度，及图(b)温度以对数标度采用相同的数据。很明显，三维样品持有温度的平方根关联，而二维样品持有温度的对数关联(Mizutani 等，1988a)

9.2.2.4 双能级隧道机制

以上已很好地辨认出，(a)型及(b)型的 ρ-T 曲线约在 10K 以下呈现一个很浅的电阻率极小值，而在同样的温区内，(c)到(e)型没出现极小值而是斜率值有所增加。对稀释磁性合金，曾观测到与它类似的电阻率极小值，此值曾由 Kondo 效应引出。非磁性的起源来自双能级隧道模型的启示。该模型原曾被用来解释在绝缘玻璃内观测到比热与温度呈线性关系(例如见 Black，1981)。当把双能级隧道模型用在电阻率极小现象(Cochrane 等，1975)时，曾假设具有自由度的传导电子间的相互作用是与无序晶格内介于两个选定位置之间的原子的隧道相联系的。因此，在极小温度以下，则期望出现温度的对数相关性。无论如何，正如以前提到的，对非磁性非晶态合金与准晶体来说，低温下更一般、更普遍观测到的是温度平方根关联(也可参见 9.4.2.1 节的讨论)。

• p. 117 •

9.3 液态金属及其合金的电性

9.3.1 电子结构

研究液态金属的价带结构的最为有利的工具是光发射谱(PES)的测量方法。具有适当低蒸发率的纯液态金属及其合金的PES测量已经由Indlekofer,Oelhafen及他们的小组(Indlekofer,1987;Indlekofer和Oelhafen,1989,1990)系统地完成。他们使用了自动清洗液态金属表面制备的一种新技术,要获得可靠的谱,它无疑是重要的。该方法要求用一根加热到样品温度的钨丝在液体表面上来回重复揩擦,能完全清除污杂与渣。另一关键问题是光发射(PE)实验在不同的光子能量11.8—48.4eV下进行,以便从光电离偏微分截面与能量的相关性中选出s态和p态的各自贡献。只有第三行Mg,Al,Si等元素电子的DOS呈现类自由电子的抛物线形式。已观测到重元素DOS的确定结构,主要结果讨论如下。

由UPS谱可求得液态四价金属Ge,Sn及Pb的光发射的DOS绘成图9-12。由图清楚表明,在E_F附近P态是主要的,而s态在高结合能处,并随着原子序数增加由Ge趋向Pb时s态有增强趋势。实际上,对重液态金属Pb,在4—6eV结合能处看到真实能量分裂间隙。原子序数增加,s态与p态的分裂程度也随着增加,对液态三价金属Al,Ga,In及Tl也曾观测到此现象。

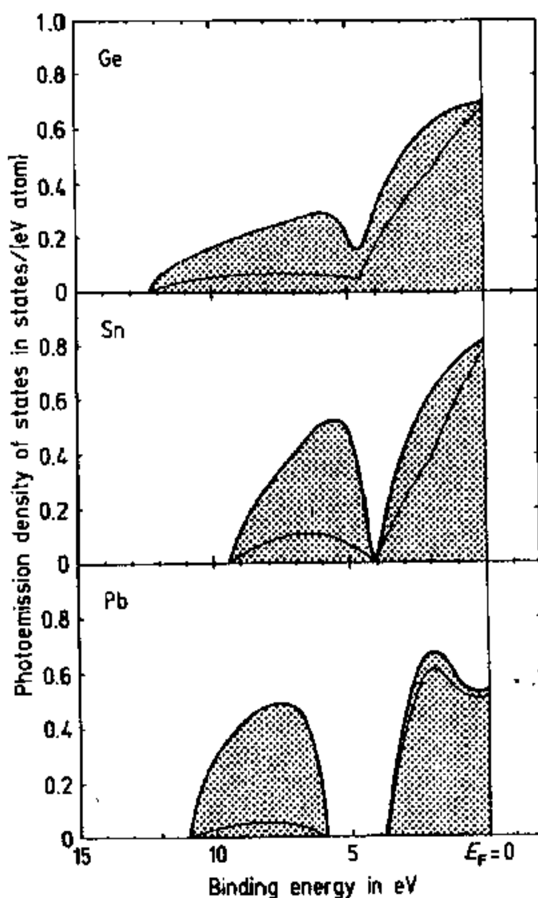


图9-12 由UPS谱求得的液态Ge,Sn及Pb的光发射的DOS,粗和细曲线分别表示总的和p态的DOS(Indlekofer,1987)

• p. 118 •

对重液态金属Hg,Tl,Pb及Bi的光发射的DOS,能观察到一有趣的性质。把p能带底部调正到同一能量处的有关谱如图9-13所示。由于s态与p态的分离,重元素Bi,Pb及Tl拥有真实的能隙。图9-14表示价带的间隙宽度随原子序数的变化曲线。把曲线外推到液态Hg会导致负的能隙或等效于s与p带交叠面没有能隙形成。正如上一节曾讨论过的那样,由Mott(1966)引入并定义为$g=N(E_F)/N(E_F)^{free}$的g因子,在液态或非晶态的电子输运性能中起重要作用。从液态汞的光发射谱测定,推得g因子为0.80±0.03,此值与由Mott所提出的值0.7相符。Oelhafen等人(1990)曾对大量液态二元合金利用光发射谱研究电子结构作过评述。由于在液态表面某一组

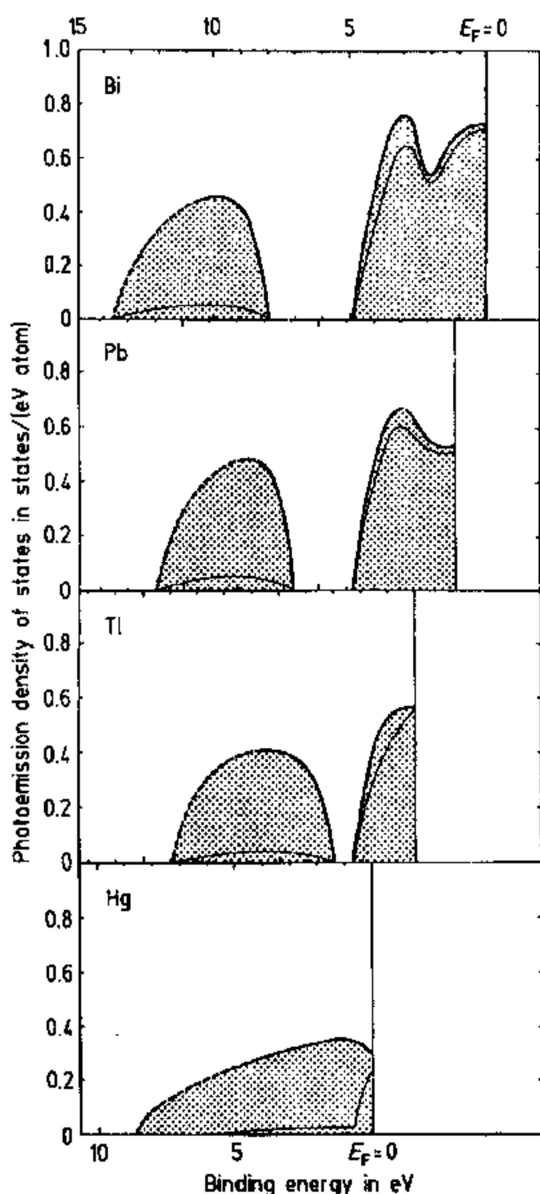


图 9-13　由 UPS 谱求得的液态 Bi,Pb,Tl 及 Hg 的光发射 DOS。粗线及细线分别表示总的及 p 态的 DOS(Indlekofer,1987)

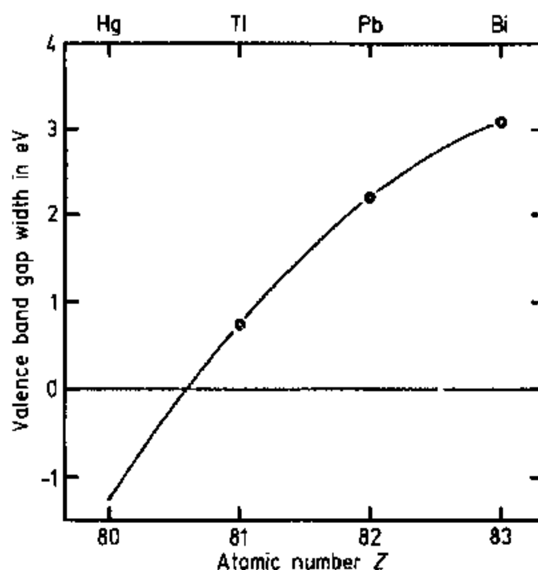


图 9-14　液态金属价带[1]的能隙宽度随原子序数的变化(Indlekofer,1987)

成元素可能富集,故对液态金属的价带谱的解释需要谨慎。

• p. 119 •

Jank 与 Hafner(1990)用从头算起方法第一次给出周期表 IIB 及 IV 族多价液态金属的原子与电子结构的计算。利用由不同的赝势建造的原子内部作用力进行计算,赝势包括:对轻元素用空壳势,对重元素用具有相对论效应的 OPW-赝势。计算结果与由图 9-12 显示的光发射谱测定的结果很一致。由此得出结论,相对论效应迫使液态重金属价带分裂为 s 带及 p 带而引成能量间隙。

9.3.2　电子输运性能

液态的常规金属、过渡金属、稀土金属及铀等的电子输运性能已由 Busch 和 Güntherodt(1974)很好地评述。首先,应注意大量液态常规金属的 Hall 系数与相应的自由电子值相符。但对重元素 Tl,Pb 及 Bi,则明显地偏离自由电子的值。按上面已提到过的光发射的研究,在这些液态金属中,由于在 6s 能带中的电子完全被隔绝,因此对 Hall 系数有贡献的将是 6p 能带中的电子。图 9-15 将对液态金属通过由测得的 Hall 系数值推得的有

1) 原书为多价 VB 液态金属价带,恐有误,因这些都不是 VB。——译者注

效电子浓度$(e/a)_{eff}$与标称电子浓度$(e/a)_n$作图：

$$\left(\frac{e}{a}\right)_{eff} = 1.036 \times 10^{-11} \frac{A}{d(-R_H)} \tag{9-12}$$

式中A是原子量(g)，d是所测得的密度(g/cm^3)，R_H是Hall系数(m^3/As)。事实上，除了液态Tl，Pb及Bi外，$(e/a)_{eff}$与$(e/a)_n$相符很好。使人惊奇的是，当使用p电子作为标称价电子时，$(e/a)_{eff}$与$(e/a)_n$的不相符变得更糟。因此，把s电子包括在原有的$(e/a)_n$内确有一种更好的量度，甚至对具有分裂能带的金属也是如此。看一个图9-12及图9-13中在E_F处价带的外形可知，对Hall系数而言，g因子比在孤立p带中容纳的电子总数更为重要(见9.2.2.2节的讨论)。

• p.120 •

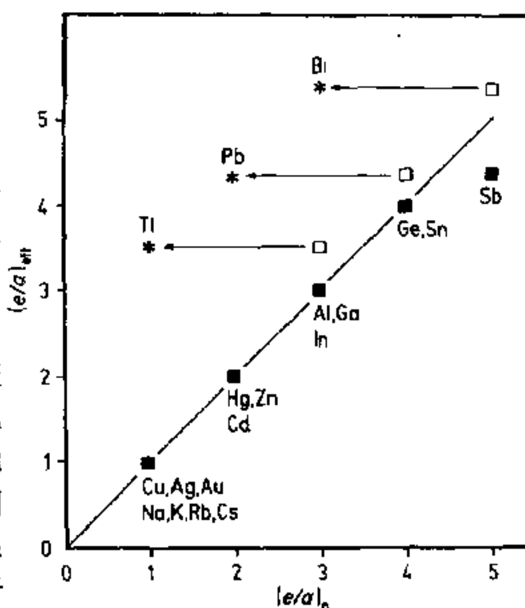


图9-15 各种液态金属的有效电子浓度$(e/a)_{eff}$随标称电子浓度$(e/a)_n$的变化。两个浓度值完全一致，但重元素Bi，Pb及Tl是例外，对这些元素假设有两个不同的$(e/a)_n$值：(□)每个原子的5s+5p电子，(＊)如图9-14表明的，仅考虑5p电子

诸如Ag-Sn及Cu-Ge的Hume-Rothery型液态合金的Hall系数，与相应自由电子的值符合得很好，且更重要的是发现它与温度无关。在富过渡金属组分区域内，液态合金Ge-X(X＝Mn，Fe，Co及Ni)的Hall系数取正值。对过渡金属合金的Hall系数取正值已曾提出各种解释，但仍没有定论。

正如上节讨论的那样，sp-电子液态金属及其合金的电阻率大小与它的温度系数TCR能很好用Faber-Ziman理论的上下文来解释。图9-3a证实了Faber-Ziman理论对sp-电子液态金属及其合金的正确性。与简单金属相反，高于熔点的液态过渡金属仅显示一个小的变化。对各种液态合金Ge-X(X＝Mn，Fe，Co及Ni)，也研究了它们的电阻率及TCR与成分的相关性。例如液态Fe的电阻率值大约是120μΩ cm，当加入40at.%的Ge后电阻率增高到约为180μΩ cm。这样的液态过渡金属-多价金属体系的另一个有趣的性质是在遍及20－90at.%Ge的广大Ge浓度区域内观测到TCR是负的。液态金属及其合金的电阻率的行为不能从Faber-Ziman途径中得到满意的解释。这固有的困难来自以下几条理由：(1)把它作为二级微扰处理似乎散射太强了，(2)d-电子的导电性不能忽略，(3)即使采用了以推广Faber-Ziman理论为依据的方法，对过渡金属合金而言，出现于积分上限的Fermi动量$2k_F$不能明确决定。

对g＝0.2的液态汞，Mott(1969)预言金属-绝缘体转变大约在$100\Omega^{-1}cm^{-1}$下发生。正如图9-7所示，Even和Jortner(1972)曾揭示：在13.6—11g/cm³密度区内出现了以g＝1为弱散射的特征，随着密度下降到11g/cm³以下，电导率开始按g^2规律下降，这一点被Mott的预计所肯定。在σ与g的对数图上能清楚地区分弱和强的散射区。这可作为弱及强的散射区的存在和由一区到另一区转变的明显证据。对膨胀液态金属的金属-非金属转变的今后发展曾由Hensel(1990)作过评述。

9.4 sp-电子非晶态合金的电性

9.4.1 电子结构与相的稳定性

在各种sp-电子非晶态合金中，我们以 Mg-Zn 与 Hume-Rothery 型非晶态合金作为代表，因为过去对它们曾作过广泛研究。不同研究者曾研究过非晶态合金 $Mg_{70}Zn_{30}$的电子结构。Hafner 等人(1988)把分子动力学方法与由赝势求得原子间作用力进行势能谱图计算二者相结合求得真实原子结构模型，并利用该模型计算价带结构。推得的能带结构在 E_F 处呈现一很浅的极小值，要不然就是把呈抛物线型的类自由电子的 sp-能带与结合能约为 9.7eV 处的 Zn 的 3d 窄能带叠加在一起。通过 UPS 的测量肯定该极小值的存在。他们的结果被重新画入图 9-16 中。

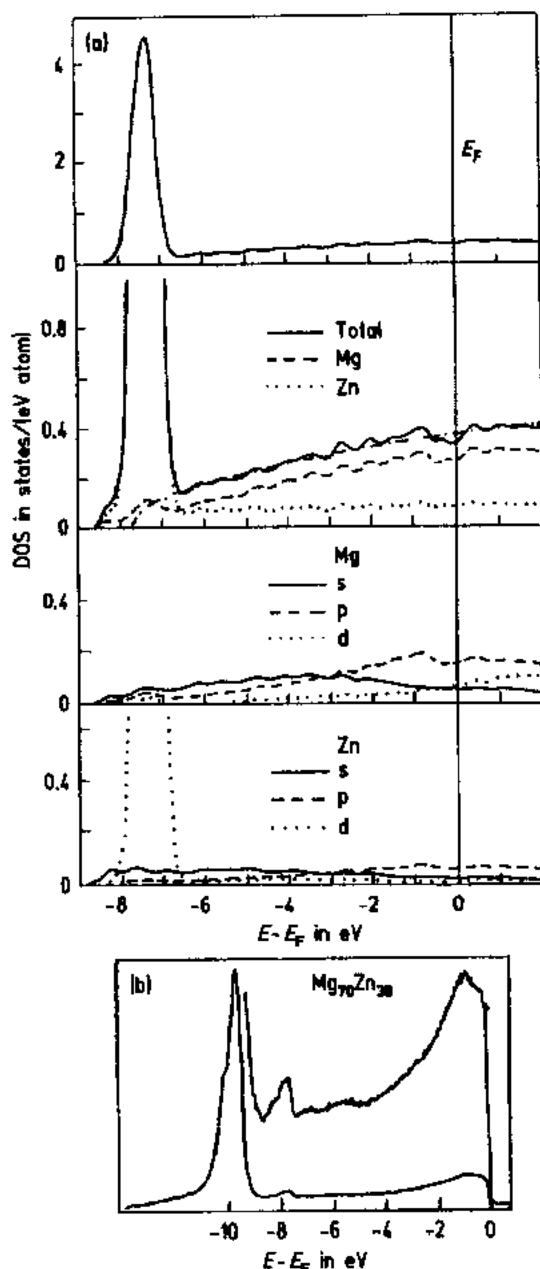


图 9-16 (a)非晶态金属 $Mg_{70}Zn_{30}$总的、位置分解的及角动量分解的DOS。其中自由电子的曲线表示为点划线。(b)非晶态金属$Mg_{70}Zn_{30}$的UPS谱 (Hafner 等，1988)

• p. 121 •

发现非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$合金的电子比热系数与相应的自由电子的值很接近(Mizutani 和 Mizoguchi，1981)。和测量超导转变温度 T_c 一样的考虑，对于蒸发-快淬非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$薄膜(Hofacker 等，1987)和液态-快淬非晶态 $Mg_{70}Zn_{30-x}Ga_x$ 合金系列(Van den Berg 等，1986)，在低到 0.1K 下测量了它们的低温比热。发现非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$合金的 T_c 值为 0.111K，并随 Ga 的浓度增加到 $x=20$，T_c 值单调升至 0.293K。把测得的 Debye 温度 Θ_D 及 T_c 的值代入 McMillan 公式，可估算电-声子增强因子 λ，并在 Ga 的浓度 x 为 0—20 范围时证明它的值为 0.297—0.372。发现非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$合金的 γ 校正值或 $\gamma_{exp}/(1+\lambda)$值略低于相应的自由电子的 γ_F 值。这与 E_F 处存在 DOS 极小值的事实相符合。把非晶态 Mg-Zn-X 合金的 γ_{exp}加上所测得的剩余电阻率就构成了图 9-2 中的曲线 A。

Hume-Rothery 型非晶态合金的电子结

构及电子输运性能已由两个组分别进行初步研究。Häussler 及其合作者(Häussler 和 Baumann,1981;Häussler,1983;Häussler 和 Baumann,1983)在高真空下把蒸气快淬到用液氦冷却的基片上,制备了大量 Cu-X,Ag-X 及 Au-X(X=Mg,Al,In,Si,Ge,Sn,Sb 及 Bi)的非晶态薄膜。另一方面,Mizutani 及其合作者发现,对 Ag-Cu-X(X=Ge,Mg,Si,Sn 及 Pb)三元合金体系(Mizutani 和 Yazawa,1980;Mizutani 和 Yoshino,1984),可通过在单辊转轮上液态快淬的方法制备 Hume-Rothery 型非晶薄带。

· p. 122 ·

在相当宽的成分区间内,通过 UPS 测量,已广泛研究了 Cu-Sn,Ag-Sn 及 Au-Sn 非晶态薄膜的价带结构(Häussler 等,1983;Häussler 等,1985)。发现贵金属的 d-带离开 E_F,而 E_F 处的 DOS 主要被 sp-电子占有。他们观测到接近 E_F 处能谱明显减弱,并可用以较低斜率趋向位于或高于 E_F 处的 DOS 极小值来解释。

曾对液态快淬$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$($x$=0.2,0.225 及 0.25)(Mizutani 等,1989)及同样组分的蒸发快淬样品(x=0.20 及 0.25)(Boyen 等,1990)测定了 UPS 价带谱。在所有情况下,价带主要被 Cu 的 3d 态及 Ag 的 4d 态占有,形成常见的结合能介于 2—7eV 之间的宽能带。E_F 附近的 DOS 主要是被 sp-电子占领且以较低斜率趋近 E_F。包括 $Ag_{37.5}Cu_{37.5}Ge_{25}$ 在内的典型的 Hume-Rothery 型非晶态合金在 E_F 附近的价带结构被重绘在图 9-17 中。对 Hume-Rothery 型非晶态合金,迄今尚未完成用第一性原理计算能带。

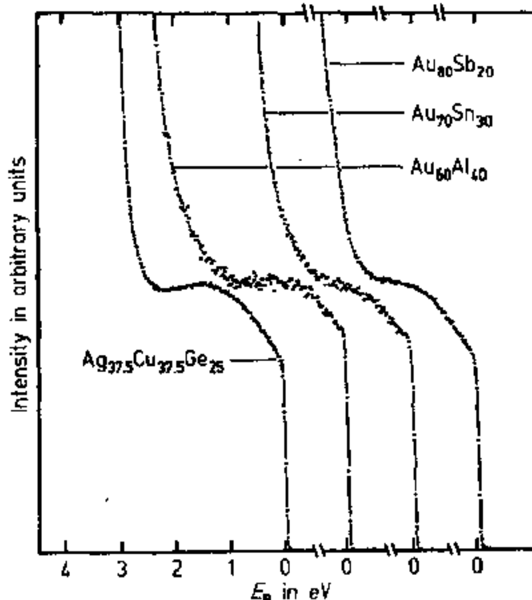


图 9-17 蒸发快淬贵金属基 Hume-Rothery 型非晶态薄膜在E_F附近的UPS谱。在结合能E_B=1.5eV处谱被归一化为同样的大小(Boyen 等,1990)

已经测定了大量非晶态$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}X_x$(X=Mg,Ge,Si)合金的低温比热(Mizutani,1981;Mizutani 和 Yoshino,1984)。发现所有这些 Hume-Rothery 型非晶态合金的 γ_{exp} 值均在 0.7—1.1mJ/mol K^2 范围内,是典型的 sp-电子体系。因而把所得的 γ_{exp}值结合剩余电阻率值便形成了图 9-2 的曲线 A。注意到非晶态 Ag-Cu-Mg 合金,它的比值 γ_{exp}/γ_F 分布在 1.2—1.6 内,而非晶态 Ag-Cu-Si 与 Ag-Cu-Ga 合金的该比值则趋于 1。此 γ_{exp}值曾用电-声子增强效应进行了校正。考虑了这点,有理由认为对像 Ag-Cu 类金属型非晶态合金,在 E_F 处的 DOS 值似乎受抑而略低于相应自由电子的值。也曾测量了蒸发-快淬非晶态 $Cu_{1-x}Sn_x$($0.35<x<0.53$)合金的低温比热(Dutzi 和 Buckel,1984)。测量表明:对于 $x>0.3$的合金,比值几乎是 1/2,但随着 x 下降到 0.25,比值锐增而趋近于 1。

· p. 123 ·

在结束这一部分前,我们讨论非晶态相的稳定性与电子结构的关系。Jones(1937)证明两个竞争的相的稳定性是由紧随陡降斜率后的 DOS 极大值的相对位置决定的,它是由

Fermi 球-Brillouin 区相互作用所引起。他假定当 E_F 趋近 DOS 极大值这点时相稳定性增加，当离开这一点后稳定性锐降。Nagel 和 Tauc(1975)对非晶态相的稳定性用了同样的论证。在一个非晶相内，平移周期性已消失，因此，Brillouin 区不可能被精确定义。但是，在波数 $K=K_P$ 处，静态结构因子存在一个相当锐的峰，这导致扩散球形的"Brillouin 区"。Nagel 和 Tauc 假设，直径为 $2k_F$ 的 Fermi 球与这个扩散的 Brillouin 区一致，或者说 $2k_F=K_P$ 对降低非晶相的总电子能量将会作出贡献。后来，$2k_F=K_P$ 准则曾在与双体分布函数 $g(r)$ 及双体势 $\phi(r)$"相适应"的实空间中重新作了解释(Beck 和 Oberie，1978)。$g(r)$ 与 $\phi(r)$ 均在渐近区内作波长分别为 $2\pi/K_P$ 与 $2\pi/(2k_F)$ 的振荡。假如 $g(r)$ 相继的极大值与 $\phi(r)$ 的极小值一致，则稳定性增强。这明显地导致 $2k_F=K_P$ 的条件。也许值得回忆的是，条件 $2k_F=K_P$ 对简单液态金属及其合金的电子运输也起过重要作用(见 9.2.2.1 节的图 9-3)。

正如以上所提到的，非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金已由实验与理论二方面证明在 E_F 处具有一结构感生的 DOS 的极小值。在贵金属合金的 UPS 价带结构内观测到以较低斜率趋于 E_F(见图 9-17)也可用结构感生效应来解释。无论如何，我们必须承认位于或高于 E_F 处的结构感生极小值不是总能观测到的。例如，如图 9-27 所示，对 Ca-Mg 与 Ca-Al 非晶态合金总的 DOS 计算，在 E_F 处没出现极小值。因此，在 E_F 处拥有 DOS 的极小值或以阶跃倾斜的 DOS 趋向 E_F 后紧随出现极大值不应作为稳定非晶态的一个绝对条件。事实上，可认为想在 Cu-Zn 合金体系内得到有关出现在 $e/a=1.38$ 处 f.c.c. 至 b.c.c. 相变的任一结论，Jones 模型显得过于简单(Massalski 和 Mizutani，1978)。各竞争相之间的细微能量差的可靠计算离满意相差甚远。这个主题将在 9.7.1 节中与二十面体准晶体及 Frank-Kasper 近似相的相对稳定性等联系在一起讨论。由于局域原子结构的相似性，因此相信它们之间的能量差异是极小的。

• p. 124 •

9.4.2 电子输运性能

9.4.2.1 电阻率

Matsuda 和 Mizutani(1982)系统研究了浓度遍及 22.5at.%—35at.% Zn 的非晶态 Mg-Zn 合金系列的电阻率与温度的相关性。如图9-18所示，发现全部数据均属(b)型且电阻率均在 50μΩ cm 附近。Laakkonen 和 Nieminen(1983)，Meisel 和 Cote(1983，1984，1985)及 Hafner(1985)均曾计算过非晶态 Mg-Zn 合金的电阻率与温度的相关性。所有这些计算均在推广的 Faber-Ziman 理论的框架内进行，且分别在 40K 及 10K 附近能满意再现电阻率存在极大值及极小值的(b)型曲线具有的特性。Hafner 由第一原理出发，利用赝势方

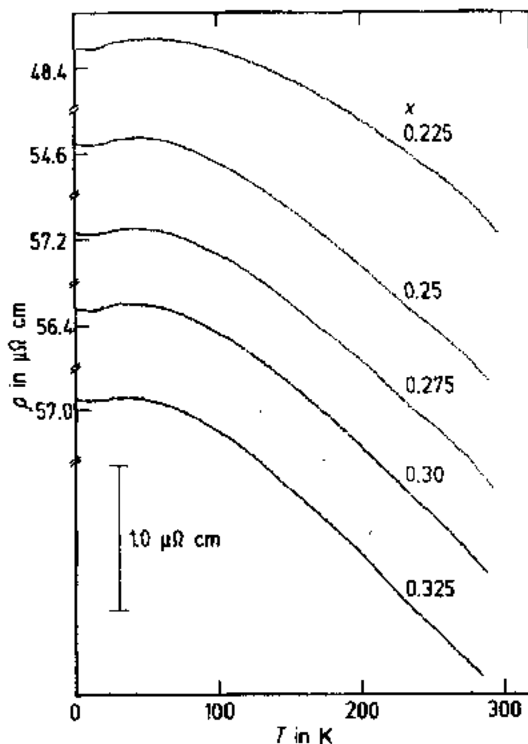


图 9-18 温度区间为 2—300K 内非晶态 $Mg_{1-x}Zn_x$ 合金的电阻率(Matsuda 和 Mizutani，1982)

法计算了全部有关的量，且能得到与实验结果相符的极大值与极小值。他强调指出，在非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金内具有明显的热膨胀效应。Meisel 和 Cote(1985)也在他们的计算中把热膨胀效应考虑进去，当采用了 Hafner 在计算中曾用的压力系数(PCR)值后，所得的结果与实验的等压 ρ-T 曲线合理相符。值得注意的是，尽管 Meisel 和 Cote 认为极小值出现是由于他们作了有关 Pippard-Ziman 饱和效应的假设而引起的，Hafner 得到极小值却没用这一假设。并且，用推广的 Faber-Ziman 理论得到电阻率极小值的两个研究小组均未求助于 9.2.2.4 节中讨论过的双能级隧道模型。

已经测定了非晶态 $Mg_{70}Zn_{30-x}Ga_x(x=0—20)$ 三元合金的 ρ-T 曲线。发现用 Ga 取代 Zn 后，(b)型逐渐变成(c)型，并伴随电阻率的增加，直到 $94\mu\Omega$ cm。Mizutani 和 Matsuda (1984)揭示：随着 300K 下电阻率值的增加，作为(b)型特征性能的电阻率极大值所对应的温度 T_{max} 随之下降，甚至降到零，或者说(b)型转变成(c)型(见图 9-4)。

除了对等压 ρ-T 性能的解释是必要的外，电阻率的压力相关性在提供洞察非晶态合金内的散射机制这一点上也是重要的。事实上，旨在检验推广的 Faber-Ziman 理论适用性的测量已在 Mg-基简单非晶态合金中进行。Fritsch 等(1982)首次指出压力对非晶态金属内电子输运的影响不能忽略。Drost 等(1989)在温度区间为 2—250K，准静压高到 10.7GPa 下，测量了非晶态 $Mg_{1-x}Zn_x(x=23,28$ 及 $33)$ 合金的电阻率。他们发现：(1)直到 5GPa 以前剩余电阻率与压力成正比，而在更高压力下趋于定值，(2)所观测到的电阻率极小值温度，随着压力升高由 10K 左右移向更高的温度。他们认为在推广的 Faber-Ziman 理论的框架内可自始至终地解释压力的相关性。

• p. 125 •

已透彻地研究了蒸发-快淬非晶态 Hume-Rothery 型 $(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x(0\leqslant x\leqslant 0.95)$ 合金系列在 300K 时的电阻率的大小及温区为 2—300K 内电阻率与温度的相关性(Mizutani 等，1988a)。图 9-19 显示 300K 时电阻率的对数值随 Ge 的浓度的变化。从该体系可看到随着 Ge 的浓度 x 的增加，电阻率的值由 $20\mu\Omega$ cm 增至 $4\times10^6\mu\Omega$ cm，同时在整个浓度区间内保持了非晶单相。图 9-20 描绘了非晶态 $(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$ 合金的用 273K 时电阻率的值归一化的电阻率与温度的相关性。可以发现，随着 Ge 的浓度增高或者随着电阻率的增加，ρ-T 的特性按图 9-1 所描绘的 ρ-T 类型那样系统地由(a)型转变到(e)型。由(b)型合金能推出 T_{max} 的值。这结果与其他 sp-电子非晶态合金的(b)型的数据一起曾在图 9-4 中描绘了 T_{max} 在 300K 时的

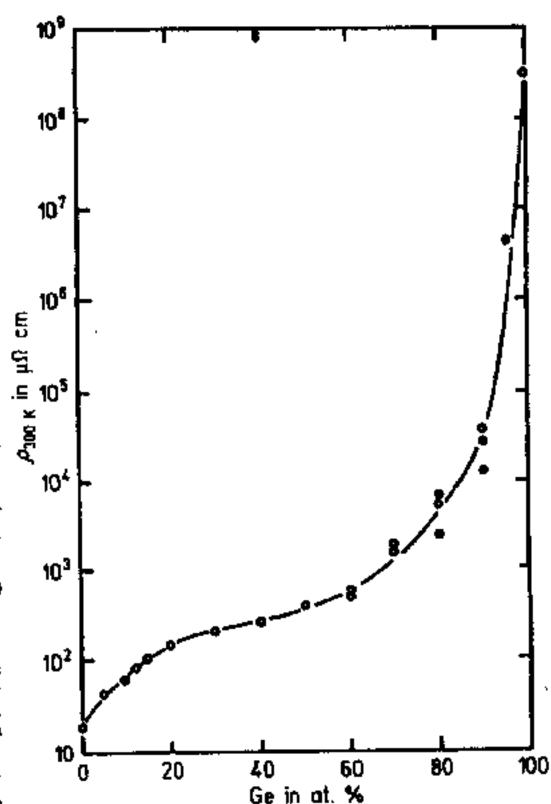


图 9-19 蒸发-快淬 $(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$ 非晶态薄膜系列在 300K 下电阻率的对数值随 Ge 浓度的变化(Mizutani 等，1988a)

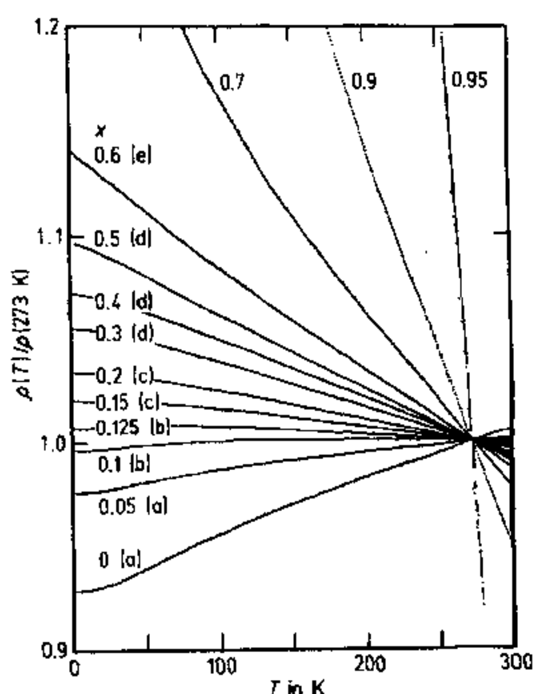


图 9-20 浓度范围为 $0 \leqslant x \leqslant 0.95$ 的 $(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$ 非晶态薄膜的经 ρ(273K)归一化的电阻率与温度的相关性。(a)—(e)型也标在图中(Mizutani 等,1988a)

电阻率变化曲线。随着电阻率的增加,T_{max}下降且在电阻率约为 $100\mu\Omega$ cm 处消失而转变成(c)型。(a)型到(c)型的整个范围内,保持电子的平均自由程大于平均原子间距,曾用推广的 Faber-Ziman 理论讨论了 ρ-T 曲线由(a)至(c)型的系统变化(见 9.2.2.1 节)。对 x 高于 0.3 和电阻率超过 $200\mu\Omega$ cm 的合金观测到(d)型和(e)型。正如在 9.2.2.2 节中所讨论的那样,曾用电导率的量子校正项成功地分析了这些数据。

• p. 126 •

9.4.2.2 Hall 系数

非晶态 $Mg_{100-x}Zn_x$(Matsuda 和 Mizutani, 1982), $Mg_{70}Zn_{30-x}Ga_x$(Matsuda 等, 1984), $Mg_{70}Zn_{30-x}X_x$(X=Cu, In, Sn)及 Mg-Ga-Al(Mizutani 和 Matsuda, 1984a), $Mg_{70}Zn_{30-x}Gu_x$(Mizutani 和 Matsuda, 1987), $Mg_{100-x}Cu_x$(Mizutani 等,1986)合金在温度为 77—330K 区间内的 Hall 系数 R_H 已测定。所有这些 Mg-简单金属非晶态合金的 R_H 值毫无例外地均为负值,并在该温区内基本上与温度无关。曾把所测定的 Hall 系数通过(9-12)式计算了有效电子浓度$(e/a)_{eff}$,并把它与标称的电子浓度$(e/a)_n$ 作比较。所得结果以 $\Delta(e/a)$与$(e/a)_n$ 方式概括在图 9-21 内,此处 $\Delta(e/a)$是由$(e/a)_{eff}-(e/a)_n$ 的值给定。由图可证明,一般来说,特别当第三元素加入到非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$与 $Mg_{70}Cu_{30}$等二元合金中时,$(e/a)_{eff}$的值要低于对应$(e/a)_n$ 的值。

• p. 127 •

图 9-22 显示非晶态$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}X_x$(X=Mg, Al 及 Ge)合金(Mizutani 和 Yoshida, 1982; Sakamoto 等,1988)和贵金属 Sn 非晶态薄膜(Häussler 和 Baumann, 1983)的差值 $\Delta(e/a)$随$(e/a)_n$的变化。因 Häussler 和 Baumann 没有测量密度,故比较这两套数据时需作某些告诫。两套数据的差异可能是由系统误差造成的。对 Ag-Cu 基非晶态合金,与自由电子的$(e/a)_n$ 值的偏离或者说是 $\Delta(e/a)$的值,在低于$(e/a)_n=2$ 时是很小的,随着$(e/a)_n$ 值的进一步增加,偏离开始趋向负值。与此相反,Häussler 和 Baumann 所得的 $\Delta(e/a)$值大部分是正值,且随$(e/a)_n$ 值减少而增加。他们提出,不管所包含的原子类别是什么,在$(e/a)_n=1.8$ 处偏离达到极大值。对从电子学看如此简单的 sp-电子非晶态合金,$(e/a)_{eff}$值相对于$(e/a)_n$ 值的偏离,或者说所测定的 Hall 系数与自由电子的值的偏离仍未得到很好的理解。

对用蒸发快淬方法制备的$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$($x$=0.2, 0.5, 0.6 及 0.7)合金,在温度 4.2—300K 范围内已测定 Hall 系数与温度的相关性(Sakamoto 等,1988)。如图 9-23 所示,x=0.2 时 R_H 的值与温度无关,而对 x=0.5, 0.6 及 0.7 时的 R_H 在低温处呈现向上弯

的趋势。Hall 系数与温度无关表示量子校正项的贡献可忽略，这就给基于 Boltzmann 方程的分析以有力支持。但对 $x=50,60$ 及 70 的合金，把在图 9-10 曾取过的同样数据对温度

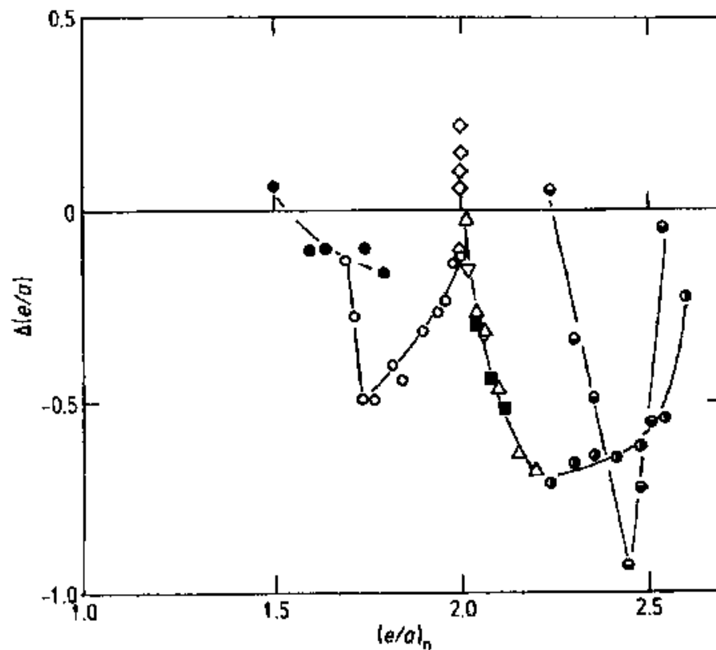


图 9-21　Mg-简单金属非晶态合金的 $\Delta(e/a)$ 的值：(　)$Mg_{100-x}Zn_x$(Matsuda 和 Mizutani，1982)；(　)$Mg_{70}Zn_{30-x}Ga_x$(Matsuda 等，1984)；(▽)$Mg_{70}Zn_{30-x}In_x$；(■)$Mg_{70}Zn_{30-x}Sn_x$；(◒)$Mg_{1-x}(Ga_2Al)_x$；(◑)$Mg_{1-x}(GaAl)_x$(Mizutani 和 Matsude，1984a)；(○)$Mg_{70}Zn_{30-x}Cu_x$(Mizutani 和 Matsuda，1987)；(●) $Mg_{100-x}Cu_x$(Mizutani 等，1986)

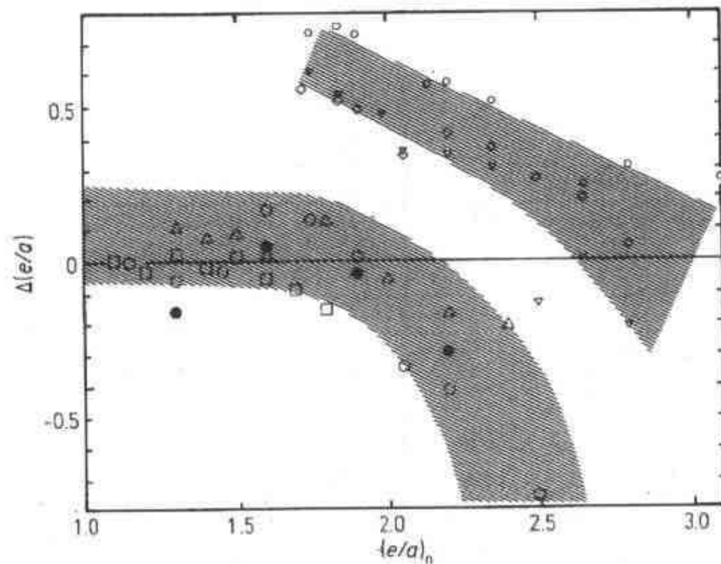


图 9-22　各种贵金属基 Hume-Rothery 型非晶态合金的 $\Delta(e/a)$ 值。(□)$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Mg_x$，(△)$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Al_x$；(○)$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$(Mizutani 和 Yoshida，1982)；(●)$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$(Sakamoto 等，1988)，(∘)Au-Sn；(▽) Ag-Sn；(◇) Cu-Sn (Häussler 和 Baumann，1983)。可看到 Mizutani 小组与 Häussler 小组所得的两套数据位于不同的阴影区内。两套数据存在着明显的差异

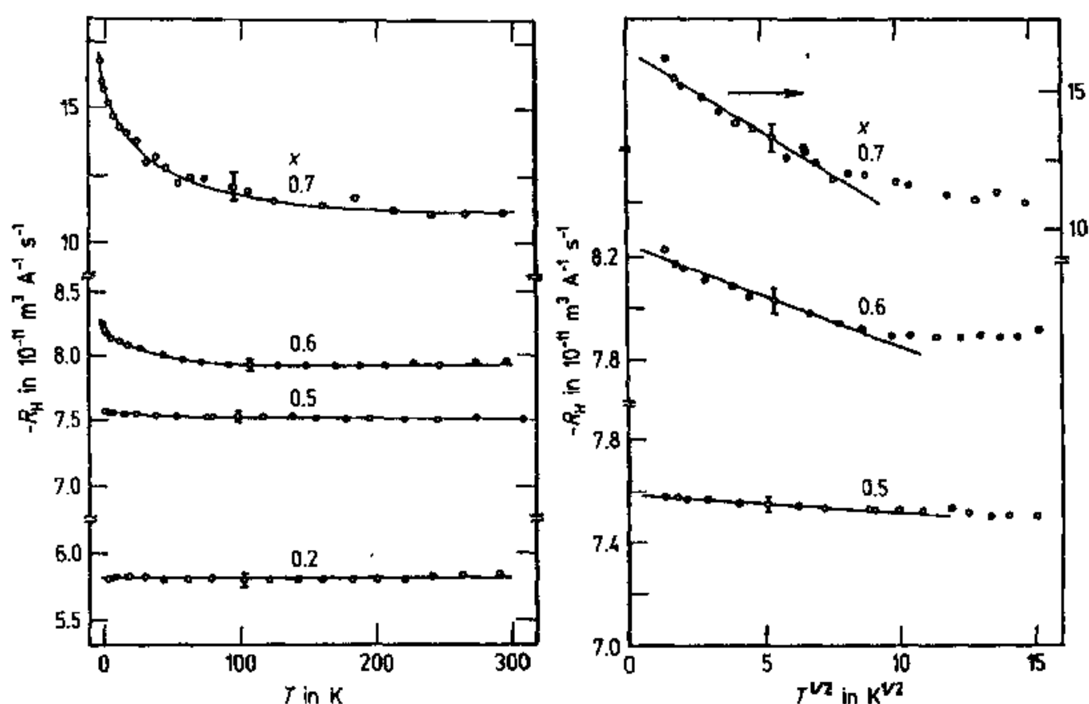


图 9-23 蒸发-快淬$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$非晶态薄膜的 Hall 系数与温度的相关性。低温时保持$\sqrt{T}$的关联性(Sakamoto 等,1988)

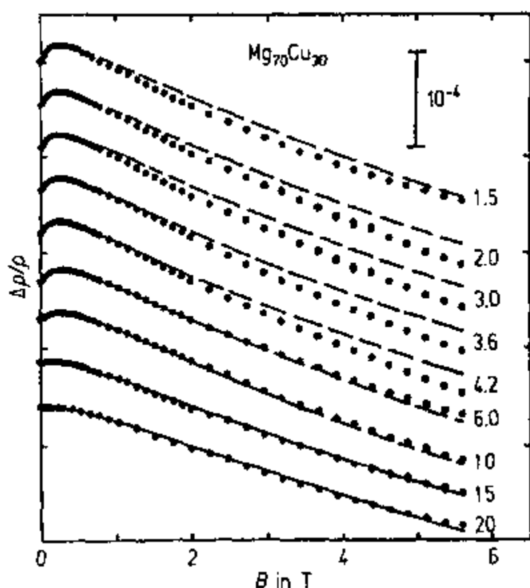


图 9-24 液态-快淬 $Mg_{70}Cu_{30}$非晶态合金的磁电阻,刻度尺及以K为单位的温度均标在图中。其中点表示实验数据,实线是由Fukuyama和Hoshino所拟合的磁电阻理论曲线,而其外推以虚线表示(Richter 等,1988)

的平方根作图,低温下向上弯曲线对温度平方根却有很好的线性拟合。这曾被作为增强的电子-电子相互作用对高电阻率非晶态合金起主要作用的证明(见 9.2.2.3 节)。

· p. 128 ·

9.4.2.3 磁电阻

已测量了非晶态 $Mg_{70}Cu_{30-x}X_x$(X=Ag 及 Au)和 $Mg_{70}Zn_{30-x}X_x$(X=Ag 及 Au)等合金在外场加到 5.6T,温区遍及 1.5- 20K 时的低温磁电阻(Richter 等,1988)。非晶态 $Mg_{70}Cu_{30}$和 $Mg_{70}Zn_{30}$合金二者均可用作有关弱局域性及电子-电子相互作用等现有理论的检验的理想体系,理由如下:(1)承担电导的仅是 sp-电子,(2)自旋-轨道散射效应很小,且通过加入类如 Ag 及 Au 等重元素能研究该效应,(3)不含磁性杂质的高纯样品的制备相对容易。非晶态 $Mg_{70}Cu_{30}$的结果如图 9-24 所示。由此可推断弱局域化理论

对低场下磁电阻提供成功描述。高场处观测到的明显偏离，不能认为是由增强的电子-电子相互作用所引起。取而代之的是他们认为 Fukuyama 和 Hoshino(1981)弱局域化计算在高场下不够精确。

• p. 129 •

9.4.2.4 热电势

非晶态 $Mg_{100-x}Zn_x$ 合金系列的热电势(S)与温度相关性再次绘在图 9-25 内(Baibich 等，1982)。在温区为 77—300K 内 Matsuda 等人(1986)利用积分法总共测量了 48 个 Mg-简单金属非晶态合金的热电势。他们通过 Ziman 表示式 $\xi=3-q-r/2$ 对结果进行分析，式中 q 和赝势平方与 $2k_F$ 处的结构因子的乘积成正比，而 r 则包含有赝势的平方的导数对与它有关的波数 K 的积分，故 r 项能反映赝势的局域性。数据可归子三类。非晶态 Mg-Ga-Al 合金是 A 类，它的 q 与 r 值均很小。在 77—300K 温区内，A 类的热电势与温度呈线性关系，$Mg_{70}Cu_{30-x}X_x$(X=Ga 及 Sn)非晶态合金的 q 值大但 r 值小，热电势与温度呈非线性关系，把它们称为 B 类。把含适当量贵金属的 Mg 基非晶态合金，例如 Mg-Cu，归入 C 类，该类合金的 r 值很大。贵金属具有非局域化的赝势导致 r 取大的正值，C 类的特征是热电参数 ξ 取大的负值。在 77—330K 的温区内 C 类非晶态合金的 S 也与温度呈现非线性关系。

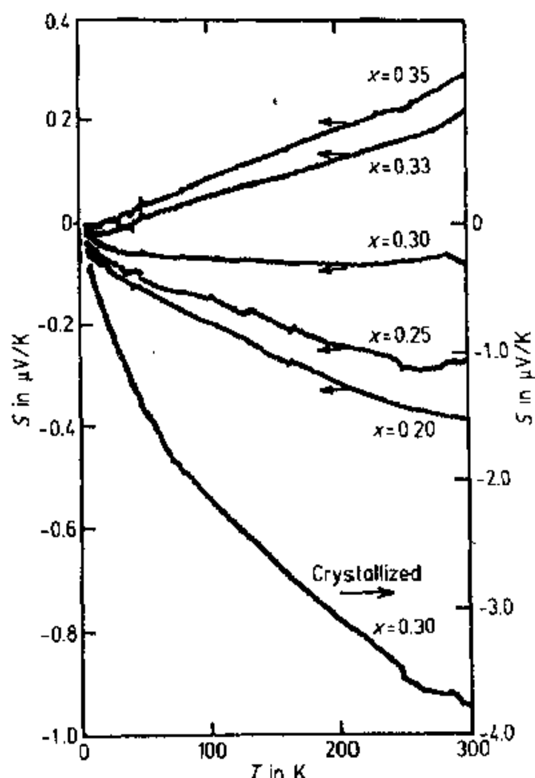


图 9-25 $Mg_{100-x}Zn_x$ 非晶态合金的热电势(S)与温度的相关性(Baibich 等，1982)

Sato 等人(1987)系统阐明了无序体系的热电势，无序体系内自由电子与热振动离子的无规点阵发生相互作用。他们指出电-声子相互作用导致两方面的影响：在低温下由于电子自能的重正化使热电势明显增强，在相对高的温度下，由于受到声子的散射，使电子的弛豫时间减少而使增强受到抑制。对上面提到的 A 类非晶态合金 $Mg_{64}Al_{18}Ge_{18}$，在 4.2—300K 温度区间内，该理论被成功地用于热电势与温度的关系。

9.4.2.5 磁性

已测量了非晶态 $Mg_{75}Cu_{25}$ 及 $Mg_{70}Cu_{30}$ 合金在温区为 78—298K 内的磁化率(Giessen 等，1977)。从测得的与温度无关的磁化率，他们得到了来自 Pauli 顺磁性的贡献值为 5.0—3.0×10^{-6}emu/mol。此值大小乃是典型的 sp-电子非晶态合金体系。

• p. 130 •

在 77—1200K 温区内曾对几种液态-快淬的非晶态$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$($x$=0.2 -

0.5)合金及具有 $x=0$—0.7 的液态合金等的磁化率进行了测定(Mizutani 和 Nakamura,1983)。所测得的液相与非晶相的 χ_{exp}值均为 10^{-5}emu/mol 量级的抗磁性,乃是典型的 sp-电子体系。正如图 9-26 所示,在 $x=0.20$ 0.30 区间内观测到 χ_{exp}的极小值,在此区间内能用液态-快淬方法形成非晶相。此外,当液态合金在上述临界浓度区间内时,磁化率对温度的导数 $\partial\chi_{exp}/\partial T$ 呈现一很锐极大值。非晶态相的磁化率更呈抗磁性,磁化率的值接近于液态金属的 χ_{exp}的低温外推值。从 χ_{exp}惟一与温度有关令人猜想在熔点附近的液相内形成了类似的赝分子团,并且它的形成是这一浓度区间内观测到大的抗磁性及容易非晶化的主要原因。

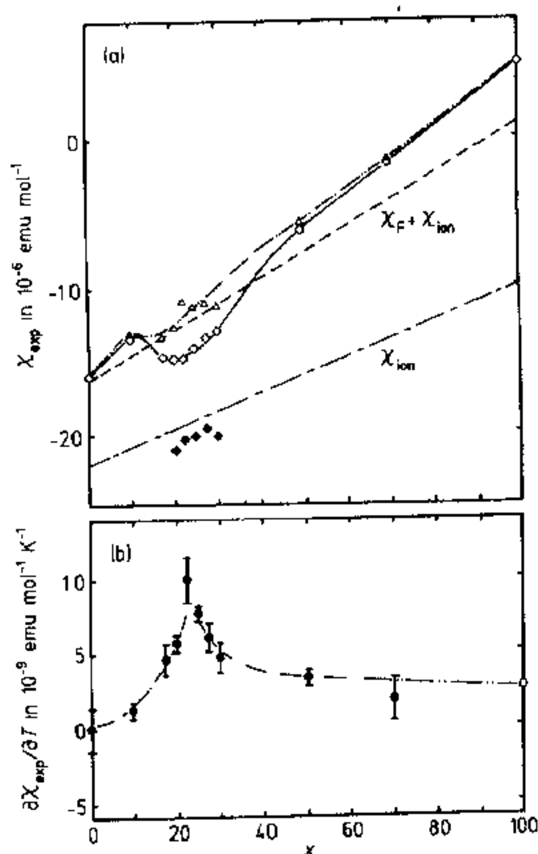


图 9-26 (a)$(Ag_{0.5}Cu_{0.5})_{1-x}Ge_x$ 合金体系的磁化率的测量值 χ_{exp}随 Ge 的浓度的变化曲线;(◆)非晶态;( )熔点以上的液态;(△)1230K 时的液态。—— —— —:离子实的抗磁性磁化率,————:$\chi_F+\chi_{ion}$。这儿 χ_F 是自由电子的计算值,通过自由电子近似下 Pauli 顺磁性与 Landau 抗磁性相加而给定。(b)液态下磁化率对温度的导数 $\partial\chi_{exp}/\partial T$ 随 Ge 的浓度的变化(Mizutani 和 Nakamura,1983)

9.5 (sp+d)-电子非晶态合金的电性

9.5.1 电子结构

正如 9.1 节所定义,(sp+d)-电子非晶态合金指的是在 E_F 处的 DOS 被 sp 与 d 电子几乎以相同的比例所占有,此型的典型例子是 Ca 基非晶态合金。此外,存在不同类的(sp+d)-电子非晶态合金:$Al_{1-x}(Ni\text{-}X)_x$(X=Ti,Zr 及 La)非晶态合金,在这组分范围内,它们的 ρ-γ 数据与钙-基合金的数据落在相同的范围内,也具备有(sp+d)-电子体系的特征(Mizutani 等,1990b)。这一小节集中讨论钙-基非晶态合金的电性。

在周期表中，元素钙排在元素钪的左侧，它是 3d-过渡族金属系列中的第一个元素，意味着紧挨 3d-能带下面就是 Ca 的 E_F，若加入某些像 Al 那样的其他元素，可促使 E_F 移到 3d-能带的尾部。这特有地位对以(sp+d)-电子体系为特征的电性现象起决定性作用。

Nagel 等人(1982)首次探索了 Ca-Al 非晶态合金的电子结构。他们运用光发射和软 X 射线测定了价带的能谱，并揭示价带分裂成两部分是类自由电子能带结构断裂所引起。他们在接近 Fermi 面边缘处观察到 Ca 的 d 态的存在。Häussler 等人(1991)测定了非晶态 $Ca_{100-x}Zn_x$(x=14，37，65)，$Ca_{13}Mg_{87}$及 $Mg_{100-x}Zn_x$(x=30，50，70)薄膜的 UPS 价带谱，该薄膜是用闪电蒸发方式打到温度低于 20K 或 70K 的基片上制备而成。对富 Ca 的非晶态合金，由于在 E_F 处 Ca-4p 和 Ca-3d 态的叠加，故在 E_F 附近没有出现结构感生抑制的明显标志。

图 9-27 显示了非晶态 Ca-Al(Hafner 和 Jaswal，1988)，Ca-Mg(Jaswal 和 Hafner，1988)及 Ca-Zn(Hafner 和 Tegze，1989；Tegze 和 Hafner，1989)等合金态密度的计算值。由

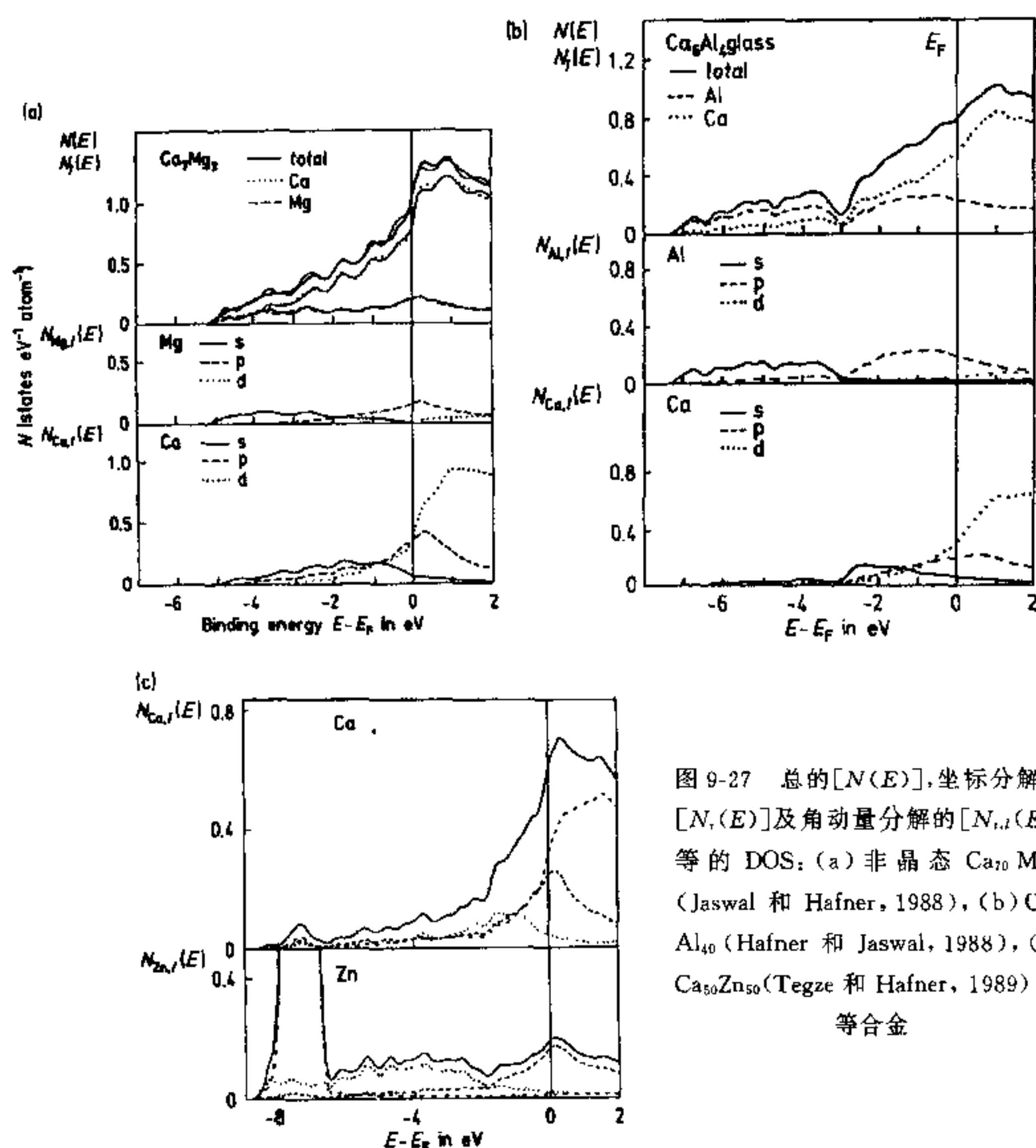


图 9-27 总的[$N(E)$]，坐标分解的[$N_ι(E)$]及角动量分解的[$N_{ι,l}(E)$]等的 DOS：(a)非晶态 $Ca_{70}Mg_{30}$(Jaswal 和 Hafner，1988)，(b)$Ca_{60}Al_{40}$(Hafner 和 Jaswal，1988)，(c)$Ca_{50}Zn_{50}$(Tegze 和 Hafner，1989)等合金

图看到，对所有三种情形下的总的 DOS 在通过 E_F 处由于 Ca 的 3d 态及 Ca 的 4p 态的贡献，具有递增的斜率，它标志着 E_F 处没有 DOS 的极小值。对非晶态 $Ca_{70}Mg_{30}$ 及 $Ca_{50}Zn_{50}$ 合金，曾把 DOS 的计算值与用 XPS 和 UPS 谱的 DOS 测定值作比较(Mizutani 等，1990a)。对 Ca-Zn 合金而言，在结合能低于 7eV 处的一个 DOS 高峰是表示 Zn 的 3d 能带。对所有三个合金体系，通常看到的是 E_F 处 Ca 的 3d 态和 sp 态各分配一定比例。无论如何，它们中的 s 和 p 电子的去杂化程度是不同的。非晶态 Ca-Al 合金的价带实质上被分成二个：其中一个位于高结合能处并被 Al 的 3s 态所占有，而位于 E_F 附近的另一个则被 Al 的 3p 态与 Ca 的 4s，4p 及 3d 态所杂化。在非晶态 Ca-Mg 合金中所对应的去杂化作用是很弱的，价带分裂很不明显，非晶态 Ca-Zn 合金内价带的分裂程度居中。能从 Ca-Al 的价带中分离出 Al 的 3s 态则归因于 Al 的 3s 与 Ca 的 4s 原子能级之间存在着约为 5eV 的很大能级差。

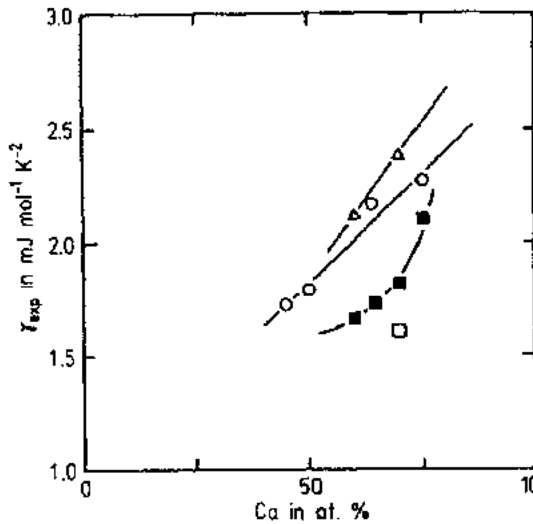


图 9-28 钙基非晶态合金的电子比热系数的测定值 γ_{exp} 随 Ca 的浓度变化：(○)Ca-Zn；(■)Ca-Al；(△)Ca-Mg；(□)Ca-Cu(Mizutani 等，1990a)

图 9-28 显示了非晶态 Ca-Al(Mizutani 和 Matsuda，1983)，Ca-Mg(Mizutani 等，1987a)，Ca-Cu(Mizutani 等，1988b)及 Ca-Zn(Mizutani 等，1990a)合金体系的电子比热系数的测定值随 Ca 的浓度变化。在所有情形下比热系数均随 Ca 的浓度增加而增加。电子比热系数均随 Ca 的浓度增加而单调地增加已被 Hafner 及其合作者的计算所肯定。也曾对非晶态 Ca-Mg-Al(Mizutani 等，1987a)及 Ca-Mg-Cu(Mizutani 等，1988b)等三元合金体系的电子比热系数进行了测定。

• p. 132 •

9.5.2 电子输运性能

9.5.2.1 电阻率

正如 9.2.1 节所讨论的那样，Ca 基非晶态合金的 ρ-γ 数据落在图 9-2 内的曲线 C 上，相对于 sp-电子非晶态合金的曲线 B 和 A 而言，曲线 C 始终如一地移向一更高的 γ 值。钙基非晶态合金的这一位移与它的 E_F 处有一定数量的 d 电子相对应。

钙基非晶态合金被认为是研究电子输运机制最感兴趣的目标之一。它的当选是由下列事实所引起：非晶态 Ca-Al 合金具有超过 400$\mu\Omega$ cm 的特高电阻率，而非晶态 Ca-Mg 合金具有仅为 40$\mu\Omega$ cm 的低电阻率。在图 9-29 内画出了 300K 温度时的 Ca-Al，Ca-Mg 及 Ca-Zn 合金体系的电阻率随 Ca 的浓度变化曲线。由此看到惟一具有高电阻率的是非晶态 Ca-Al 合金。

图 9-30 显示了非晶态 Ca-Mg-Al 及 Ca-Zn 合金的电阻率随温度的变化。具有低电阻率的非晶态 Ca-Mg 合金在整个温区内呈现正的 TCR 且具有(a)型 ρ-T 曲线。反之，具有

高电阻率的非晶态 Ca-Al 合金在整个温区内负的 TCR 占主导。在 Ca-Mg-Al 合金体系内，当用 Al 逐步地取代 Mg 时，ρ-T 曲线的性能由(a)型变到(d)型。在非晶态 Ca-Zn 合金下，仅出现(a)及(b)型，而这种 ρ-T 型的变化在 70－120$\mu\Omega$ cm 整个区域内将伴随着电阻率的增加，该区域介于非晶态 Ca-Mg 与 Ca-Al 之间。总而言之，Ca 基非晶态合金中所观测到的全部 ρ-T 曲线遵守曾在图 9-1 中讨论过的关系：随着电阻率的增高，按字母顺序出现(a)型到(d)型。

• p. 133 •

• p. 134 •

Howson 等(1988a)利用由弱局域化导致的量子修正，结合 Faber-Ziman 模型计算了非晶态 Ca-Al 合金的电阻率与热电势的量值。曾利用 Percus-Yevik 的硬球无规密堆模型绘

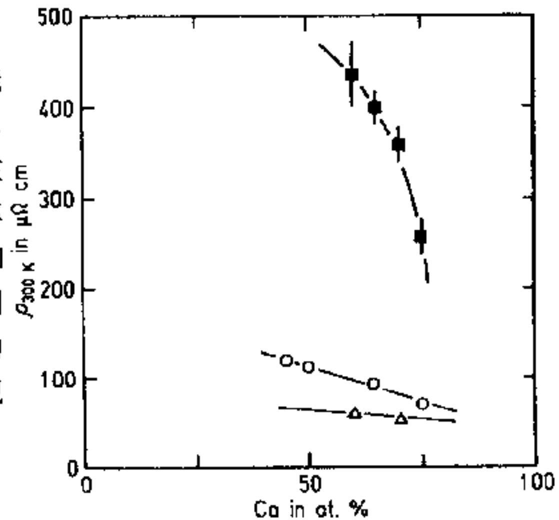


图 9-29　钙基非晶态合金 300K 时的电阻率随 Ca 的浓度变化：(○)Ca-Zn，(■)Ca-Al，(△)Ca-Mg(Mizutani 等，1990a)

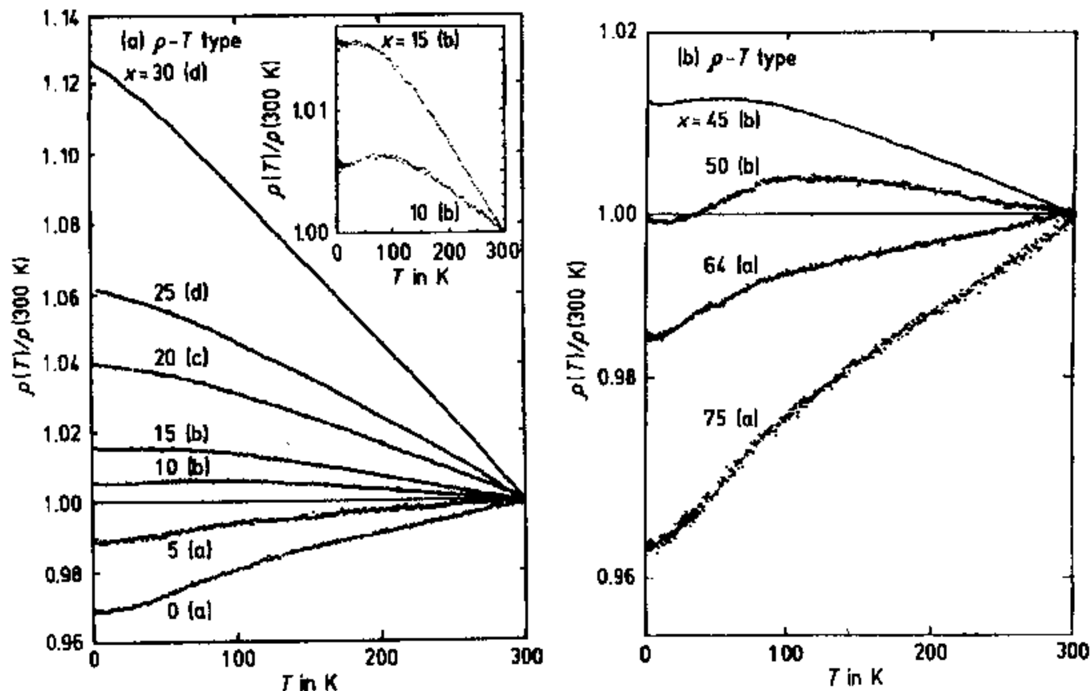


图 9-30　相对于 300K 时的归一化电阻率随温度的变化：(a)非晶态 $Ca_{70}Mg_{30-x}Al_x$ 合金(Mizutani 等，1987a)；(b)非晶态 Ca-Zn 合金(Mizutani 等，1990a)

制了结构因子的图形，且对 Ca 和 Zn 给予合适的赝势。他们指出，Faber-Ziman 的电阻率尽管在含 50at. %Ca 的附近正确地描绘了电阻率的极大值，但此值仅是实验测定的极大值的一半，如果适当考虑量子修正项后就能对高于 400$\mu\Omega$ • cm 的电阻率中几乎占一半的

增加值作出解释。

9.5.2.2 Hall 系数

曾测定了非晶态 Ca-Al(Mizutani 和 Matsuda,1983),Ca-Mg(Mizutani 等,1987a)及 Ca-Zn(Mizutani 等,1990a)等合金在 77—300K 温区内的 Hall 系数。在 77—300K 温区内,对所有 Ca 基非晶态合金而言,温度的影响可忽略不计。把测得的 Hall 系数及密度的值代入(9-12)式即可算出有效的电子浓度 $(e/a)_{eff}$。对 Ca-基非晶态合金,在图 9-31 中标绘的差值 $\Delta(e/a)$ 被定义为 $(e/a)_{eff}$ 减去对应的标称值 $(e/a)_n$。由此能看到二价 Ca-Mg 及 Ca-Zn 合金的差值 $\Delta(e/a)$ 基本上为零,意味着 Ca 和它的伙伴元素 Mg 及 Zn 的每一原子均将两个电子送入导带。与此相反,Ca-Al 的 $\Delta(e/a)$ 取大的负值,因此 Ca-Al 的 $(e/a)_{eff}$ 是十分小的值。Hafner 和 Jaswal(1988)认为这一下降是由位于低能端 Al 的 3s 态与导带完全分离所引起。尽管这样,正如 9.3.2 节曾指出的那样,在液态 Tl,Pb 及 Bi 内,虽然它们的 s 态均与导带完全隔开,但从测定的 Hall 系数推得的 $(e/a)_{eff}$ 值看上去似乎与同时计入 s 及 p 电子后所得的 $(e/a)_n$ 值符合更好。由此得到启示,决定 sp-电子体系的 Hall 系数更为主要的是 g 因子或 E_F 处的 DOS。但是,Ca 在 E_F 处的 3d 态的值是估计的,并且它们对 Hall 系数所起的作用很难搞清(见 9.6.2.2 节)。另一个令人费解的问题是在图 9-31 中可注意到的性质:当把 Cu 加入非晶态 Ca-Mg 基体中后 $\Delta(e/a)$ 变为正值。有关 $(e/a)_{eff}$ 的增加超过相应的 $(e/a)_n$ 的问题也仍未得到解决。

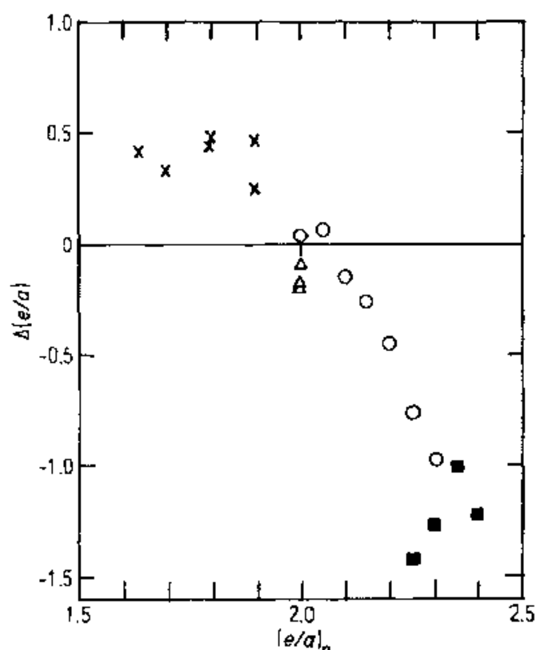


图 9-31 Ca-基非晶态合金的 $\Delta(e/a)$ 的值。符号如下:(■)Ca-Al(Mizutani 和 Matsuda,1983),(○)$Ca_{70}Mg_{30-x}Al_x$(Mizutani 等,1987a),(△)Ca-Zn(Mizutani 等,1990a),(×)Ca-Mg-Cu(Mizutani 等,1988b)

• p. 135 •

9.5.2.3 磁电阻

Sahnoune 和 Strom-Olsen 对非晶态 $Ca_{70}Mg_{30-x}Al_x$ 合金系列(1989)及 Howsen 等对 Ca-Al(Au)合金(1988b)曾检验量子修正对电导率所引起的作用。选 Ca-Mg-Al 合金体系是为了便于简化分析,因它具有弱的自旋-轨道散射,并且用 Al 逐步取代 Mg 能使弹性平均自由程的变化达一个数量级。正如图 9-32 所示,钙基非晶态合金在低场下磁电阻增高,但它立即变为下降,直到高场下磁电阻仍保持下降。除了在弹性的平均自由程内磁电阻发生剧变以外,令人惊讶的是所有被研究过的 Ca-Mg-Al 样品都保持了上述性能。Sahnoune 和 Strom-Olsen(1989)指出,由于弱局域化加上某些增强的电子-电子相互作用的贡献,在

外场加到高达 4T，温度升到 20K 的全部范围内，数据点均可很好地用表达式加以描述。虽然他们曾简单地提到该模型也能解释在不加外场时的低温电阻率，但对模型如何能用来解释 ρ-T 曲线由(a)型接连地变到(d)型这一点上，既没有作详尽分析也没作注释。

9.5.2.4 热电势

由 4.2K 升至晶化温度以上的温区内，测定了 Ca-基非晶态合金的热电势。非晶态 $Ca_{70}Mg_{30-x}Cu_x$ 合金的典型结果(Mizutani 等，1988b)如图 9-33 所示。由图可见曲线与线性稍有偏离，可能是由电-声子增强效应引起，与温度线性相关的那部分很可能与 E_F 处的电导率对能量的导数有关。

· p. 136 ·

迄今用其他物理量校正 S_{300K} 的各种尝试都不是很成功。曾收集了包括 Ca-Mg(Mizutani 和 Matsuda，1984b)，Ca-Al(Naugle 等，1986)，Ca-Mg-Cu(Mizutani 和 Matsuda，1988b)，Mg-Zn-Cu(Mizutani 和 Matsuda，1987)，Mg-Cu-Ag(Matsuda 等，1986)等许多 sp-及(sp+d)-电子体系的 S_{300K} 的值。图 9-34 显示了 S_{300K} 随 Cu，Ag 和 Ca 总含量的变化，当把这些元素溶入非晶基体时，在 E_F 的附近均引入了 d 态。特别是包含贵金属 Cu 及 Ag 的镁基非晶态合金明显地出现了有趣的关联。眼下这一切我们可说 d 态对热电势的大小起着某些决定性的作用。

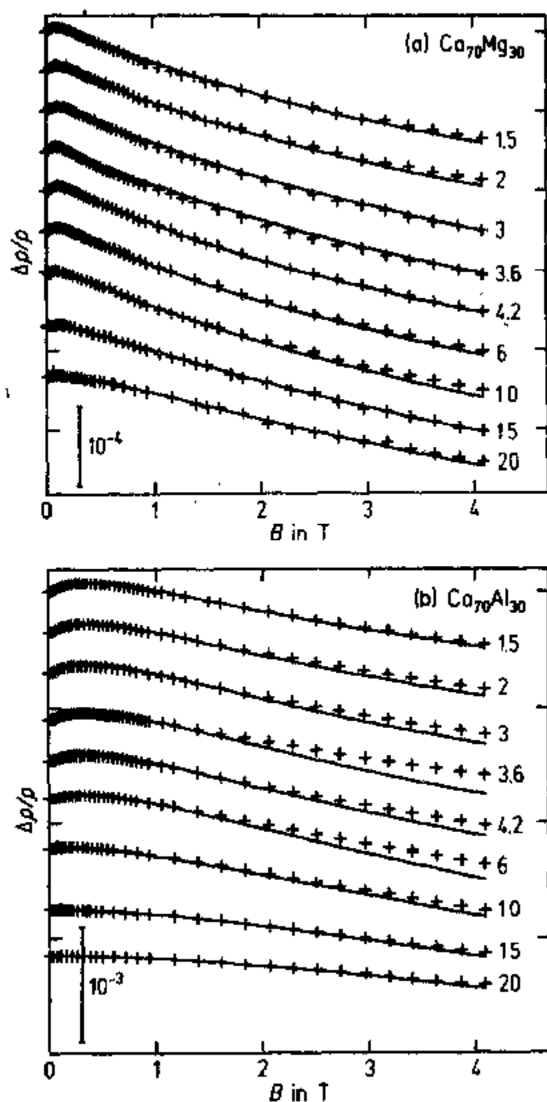


图 9-32 非晶态 $Ca_{70}Mg_{30}$ 及 $Ca_{70}Al_{30}$ 等合金系列的磁电阻。符号+是实验点，实线表示由弱局域化效应加上高场下电子-电子相互作用的贡献项拟合所得的理论曲线。在图中所标出的值是温度(K)(Sahnouen 和 Strom-Olsen，1989)

9.5.2.5 磁性

已测定了非晶态 Ca-Al 合金在 77—600K 温区内的磁化率(Mizutani 和 Matsuda，1983)，发现它随温度的变化小到可以忽略。300K 时的磁化率的值为 10^{-5}emu/mol 数量级，发现比典型的 sp-电子非晶态合金磁化率约高 10 倍。在钙基非晶态合金内具有相当大的顺磁性，再一次反映了 E_F 处的态密度包括了 sp-及 d-电子。也曾测定了非晶态 Ca-Zn 合金的磁化率(Mizutani 等，1990a)，发现此值可与 Ca-Al 合金的磁化率的值相比。

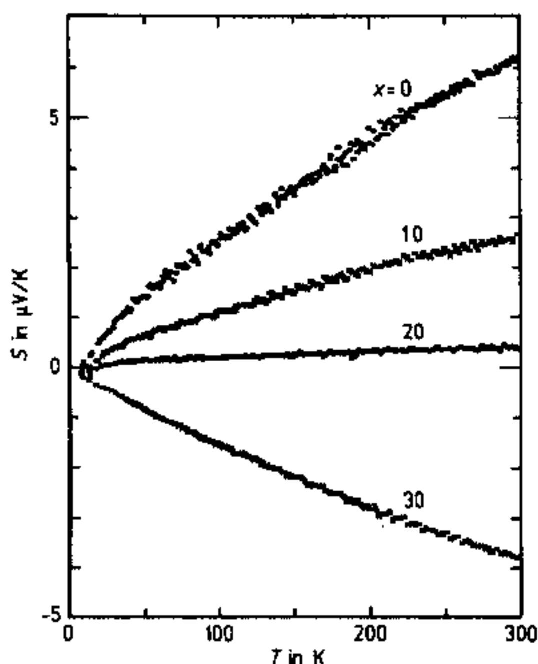


图 9-33　非晶态 $Ca_{70}Mg_{30-x}Cu_x$ 合金的热电势 (Mizutani 等,1988b)

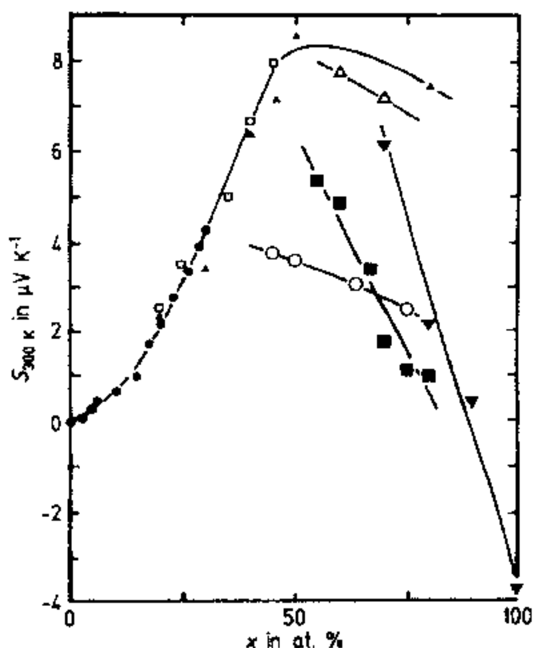


图 9-34　非晶态钙基合金和 Hume-Rothery 型合金在 300K 时的热电势随 Cu,Ag 和 Ca 的总含量的变化。大的符号表示 Ca-基合金:(○)Ca-Zn,(■) Ca-Al 及(▼)Ca-Mg-Cu。小的符号表示 Hume-Rothery 型合金:(●)Mg-Cu-Zn,(□)Mg-Cu 及(▲) Ag-Cu-Mg(Mizutani 等,1990a)

9.6　d-电子非晶态合金的电性

9.6.1　电子结构

• p.137 •

按表 9-1,d-电子体系指的是第Ⅰ至第Ⅳ类非晶态合金,它们的 E_F 位于 d 能带的中部,因此它们的电子比热系数的值一般均超过 3mJ/(mol K^2)。在它们之中,具有非磁性及磁化率与温度无关为特征的第Ⅳ类非晶态合金可作为是研究电子输运特性的最重要的目标。在这类合金中,具有代表性的非晶态合金是由诸如 Cu-Zr,Cu-Ti 及 Ni-La 等前过渡族金属 ET 与后过渡族金属 LT 的组合和诸如 La-Al,Y-Al 及 Mo-Si 等 ET 与多价金属 X 的组合等所组成。通过改变 ET-LT 或 ET-X 二元合金中组成元素之一的组分,或者通过把某些第三元素加入 ET-LT 二元合金内的方法研究电子的性质。这节将对非晶态 ET-LT-X 及 ET-X 合金的电子结构及电子输运性能作出评述。

由于加入元素 Al 或 Mg 的含量的变化可遍及 0—80%范围内仍未丧失非晶的形成能力,故能在 ET-LT-X(X=Al 或 Mg)三元体系内实现正如上面 9.5 节中所提到过的电子结构由 d 逐渐过渡到 sp-电子体系。通过 UPS 及 XPS 测量,研究非晶态 Ni-Zr-Al 合金典型价带结构,它们的谱分别绘在图 9-35 及图 9-36 内(Mizutani 等,1990b)。经鉴别,UPS

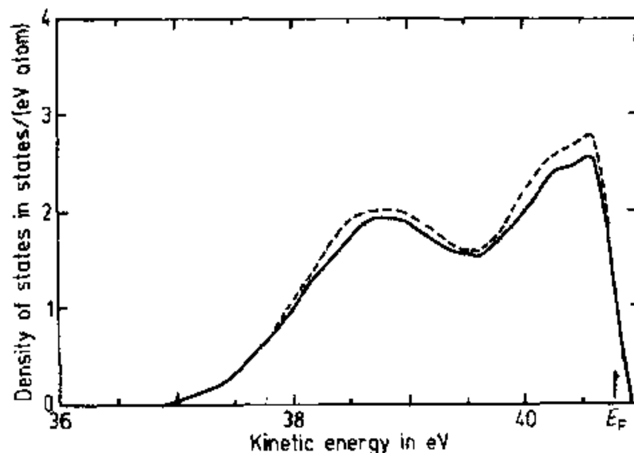


图 9-35 非晶态$(Ni_{33}Zr_{67})_{1-x}Al_x$合金在$x=0$(虚线)及$x=0.15$(实线)时的 UPS(He-Ⅰ)价带谱。此谱是用经各种修正后总价电子进行归一化(Mizutani 等,1988c)。二峰被鉴别为 Zr-4d 及 Ni-3d 能带。第三元素 Al 的加入对价带的影响可由每一峰各自相减而求得。与此相反,在非晶态合金$(Ni_{33}Zr_{67})_{0.85}X_{0.15}$(X=Ti,V,Mn 及 Co)中证实了与第三元素相联系的新的 3d-峰的生长(Yamada 等,1988)

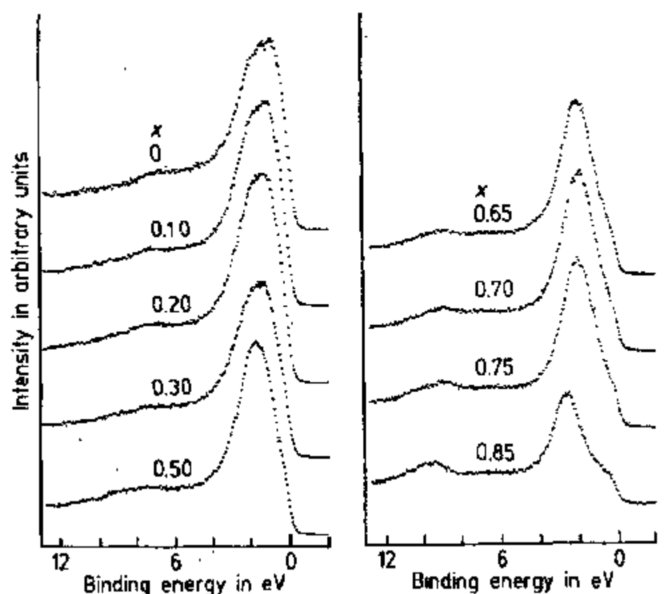


图 9-36 非晶态$(Ni_{33}Zr_{67})_{1-x}Al_x$($x=0$—0.85)合金的 XPS 价带谱(Mizutani 等,1990b)

价带是由位于低结合能处的 Zr-4d 态及位于高结合能处的 Ni 的 3d 态所引起的两个峰组成。尽管由于没携带 d-电子的 Al 原子所带来的稀释效应导致两个峰等量下降,但对非晶态$(Ni_{33}Zr_{67})_{0.85}Al_{0.15}$合金来说,分裂的带结构仍保持不变。相反,在 XPS 价带轮廓线中则不能很好地分辨出分裂的带结构。但是,图 9-36 清楚地表明当 Al 的含量约超过 65at.%时,E_F 移入 sp-能带内,表示由 d-电子体系转变为 sp-电子体系(Mizutani 等,1990b)。

Hausleitner 与 Hafner(1992)利用 d-电子与赝势平面波的 sp-电子杂化的紧束缚近似计算部分 DOS 方法对 Ni-Y,Ni-Zr,Ni-Nb,Ni-Ti 及 Ni-V 等非晶态 ET-LT 合金进行了原子结构的模拟。当两个过渡金属元素在周期表中的族数的差增大时,可得到上面所讨论的

分裂的能带结构。随着族数差减少，分裂带结构就逐渐转变为普通能带 DOS。他们指出作为分裂能带的极限，LT-LT 原子对的键合序往往是很小的，因在它的近于充满的次能带中能容纳和成键态一样多的反键态。另一方面，ET-ET 原子对或 ET-LT 原子对的键合序则很大，这是因为其中主要被成键态所占有。在决定局域原子结构时择优的键合序起着决定性作用。由计算所得的部分径向分布函数与由中子衍射实验所得的数据符合得很好。他们计算的成功意味着只有 ET-LT 非晶态合金才有分裂的带结构，这对同时决定电子结构和原子结构是十分重要的。

• p. 138 •

9.6.2 电子输运性能

9.6.2.1 电阻率

图 9-37 表明非晶态 $(Ni_{67}Zr_{33})_{1-x}Al_x$ ($x=0$…0.85) 合金的电阻率与温度的关系 (Mizutani 等，1990b)。我们再次看到作为 Al 浓度的函数，ρ-T 由 (b) 型逐步变为 (e) 型。正如上面所讨论的那样，具有 $x>0.65$ 的富 Al 非晶态合金属于 sp-电子体系，而具有 $x\leqslant 0.30$ 的非晶态合金则属于 d-电子体系。富 Al 合金的 ρ-γ 数据点位于图 9-2 的曲线 B 上，而贫 Al 合金的 ρ-γ 数据点则位于曲线 F 上。所以处于中间浓度区域内的合金按分类应属于 (sp+d)-电子体系（见 9.5 节）。

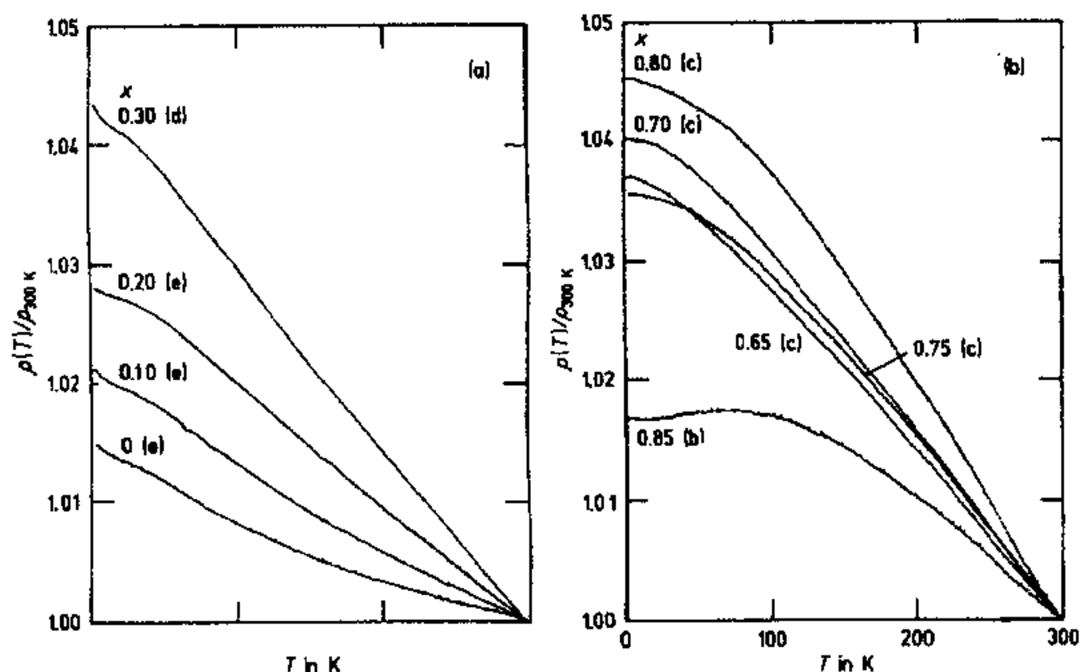


图 9-37 非晶态 $(Ni_{33}Zr_{67})_{1-x}Al_x$ ($x=0$—0.85) 合金的电阻率与温度的关系。图中标出 ρ-T 类型 (Mizutani 等，1990b)

• p. 139 •

发现介于 $0\leqslant x\leqslant 0.30$ 范围内的 ρ-T 数据点用图 9-1 内的 (d) 型及 (e) 型来表征。与此对应的 ρ-γ 数据点则落在图 9-2 中紧贴着高电阻率极限曲线下方的曲线 F 上，意味着对

电导率而言，量子修正项应该是重要的。事实上，正如在 9.2 节中曾提到的那样，当把(e)型 ρ-T 曲线改为电导率与温度的关系时，则在低于 15K 及高于 30K 时分别与温度呈现平方根关系及线性关系。同样行为也曾在图 9-9 所显示的高电阻率的 sp-电子非晶态合金及 sp-电子准晶中得到(见 9.7.3.1 节)。

· p. 140 ·

例如图 9-2 中的曲线 F，它的 ρ-γ 数据点紧挨着高电阻率极限曲线出现，意味着电流应主要通过 d-电子传播。理论计算也已肯定了 d-电子传导的重要性(Weir 和 Morgan，1981；Bose 等，1983；Nguyen-Manh 等，1987)。

一系列 d-电子非晶态合金在高于 30K 时的(e)型 ρ-T 曲线可拟合成下述经验方程：

$$\rho(T) = A + B\exp\left(-\frac{T}{\Delta}\right) \tag{9-13}$$

式中系数 A，B 及特征温度 Δ 均是拟合参数。在迄今曾研究过的任一非晶态合金中，已知非晶态 La-X(X＝Al，Au 及 Si)合金具有最低的 Debye 温度为 100—150K(Mizutani 等，1987b)。也表明通过非晶态 La-X 合金系列的电阻率数据的拟合，由(9-13)式所求得的特征温度 Δ 是最低的。正如图 9-38 所示，由许多 d-电子非晶态合金求得的特征温度 Δ 几乎与 Debye 温度呈线性正比，这意味着高于 30K 时，电导率的温度相关性的起因十分相似于电-声子的相互作用。因此，这一迹象给上述关于电子的退局域化是通过声子作为媒介传递的结论以有力支持。

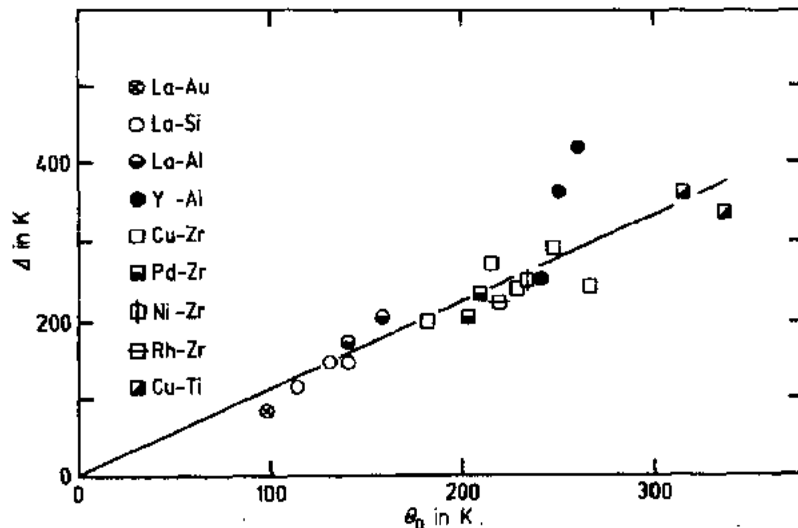


图 9-38　d-电子非晶态合金的特征温度 Δ 随 Debye 温度 Θ_D 的变化(Mizutani 等，1987b)

9.6.2.2　Hall 系数

非晶态$(Ni_{67}X_{33})_{1-x}Al_x$(X＝Ti，Zr 及 La)合金系列在 300K 时的 Hall 系数随 Al 的含量 x 的变化与非晶态 $Al_{90-x}Si_xNi_{10}$及 $Al_{90-x}Ge_xNi_{10}$合金的数据一起绘在图 9-39 中(Mizutani 等，1990b)。发现所有富 Al 合金的数据均趋近于由虚线所显示的自由电子的 R_H 值，表明自由电子方法的有效性。但是，若 Al-Si(或 Ge)-Ni 中减少 Al 的含量将导致与自由电子行为的偏离。随着 Si 或 Ge 的浓度的增加载流子密度迅速下降则归因于共价键的发展

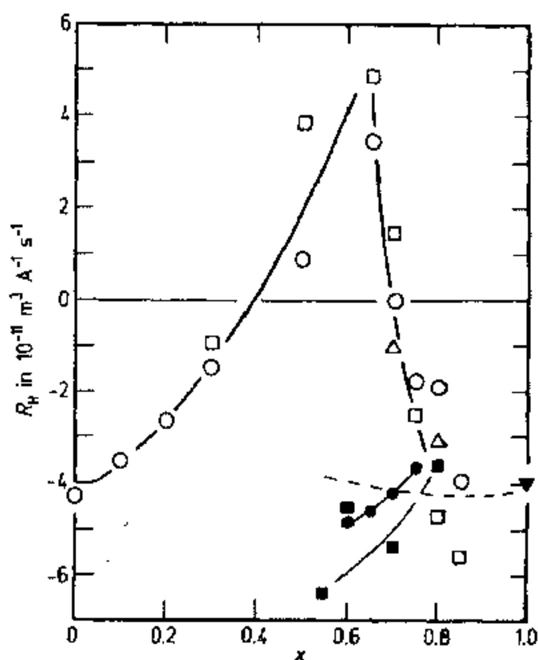


图 9-39 非晶态$(Ni_{67}X_{33})_{1-x}Al_x$[1)][X=Ti(□),Zr(○)及La(△)],$Al_{90-x}Si_xNi_{10}$(●)及$Al_{90-x}Ge_xNi_{10}$(■)等合金在300K时的Hall系数R_H随Al含量x的变化。虚线表示假定每一个Ni,Al,Si及Ge原子分别献出0,3,4及4个价电子下的自由电子的R_H的计算值(Mizutani等,1990b)

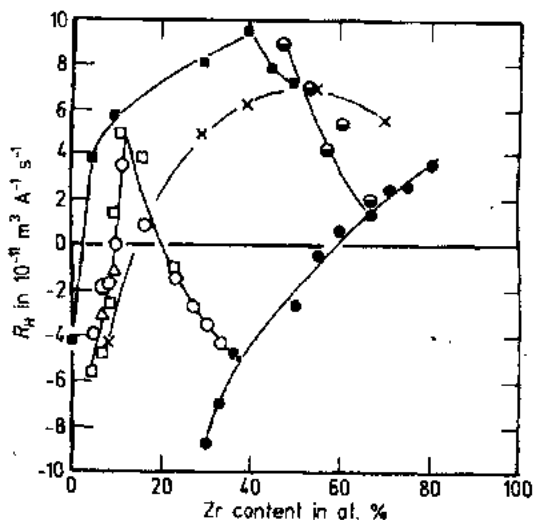


图 9-40 非磁性非晶态合金:$(Ni_{67}X_{33})_{1-x}Zr_x$[2)] [X=Ti(□)及La(△)],$(Ni_{33}Zr_{67})_{1-x}Al_x$(○),$Cu_{50}Zr_{50-x}Al_x$(■),Cu-Zr(×)及Ni-Zr(●)的Hall系数R_H随Zr含量的变化(Mizutani等,1990b)

(Mizutani等,1990b)。

更令人惊奇的是非晶态Ni-X-Al(X=Ti,Zr及La)合金的Hall系数朝反方向偏离。随着Al含量下降,Hall系数的数值锐减而变为正值。大概在$x=0.6$处R_H达极大值,此时电子结构由sp-电子体系变为d-电子体系,当低于$x=0.4$时R_H再次变为负值。

• p. 141 •

在大量d-电子体系内观测到正的Hall系数(Gallagher等,1983;Cochrane等,1983;Schulte等,1984;Mizutani等,1987c;Yamada等,1987;Bhatnagar等,1989)。Zr基二元及三元合金的R_H随Zr的含量变化的数据曾加以汇集并画在图9-40内,ρ-γ数据重新绘入图9-41内。按照Hall系数取值正或负,把所有数据分成两组。在此看到具有正的Hall系数的空圈(○)分布在F,G,H等曲线上,但设有出现在作为sp-电子体系特征的A及B的曲线上。因为只有d-电子体系落在F到H曲线上,我们断定在E_F处应存在d-电子使它作为正的Hall系数的体现。对应的ρ-γ数据可能不一定需要紧挨着高电阻率极限曲线,这一结论也是正确的。

Howson和Morgan(1985)曾证实正的Hall系数来源于s-d杂化效应引起的s-电子的反常色散。但是,Bose等(1983)通过他们的计算后断言,在色散曲线内负倾斜曲线不可能

1) 原文为$(Ni_{67}Zr_{33})_{1-x}X_x$恐有误。——译者注

2) 原文为$(Ni_{67}Zr_{33})_{1-x}Al_x$,恐有误。——译者注

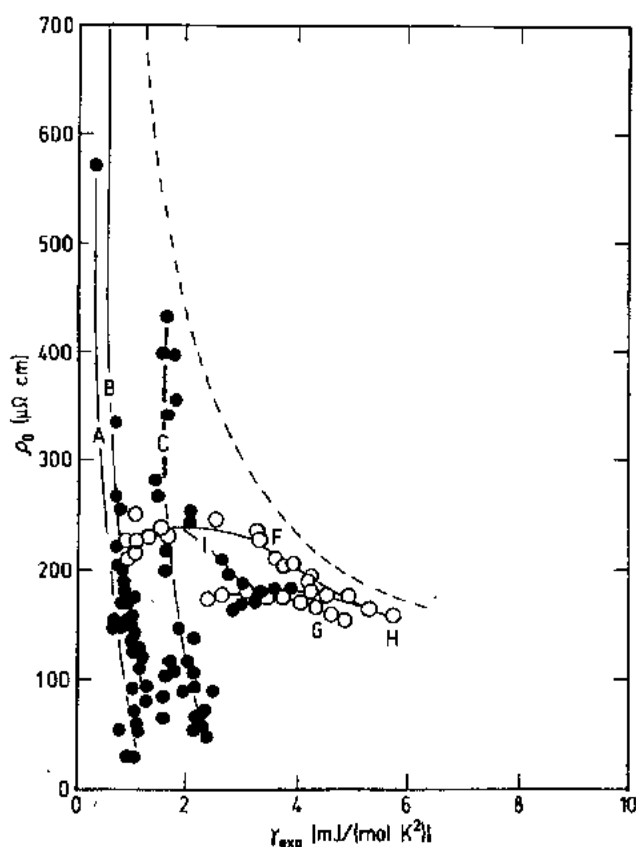


图 9-41　ρ-γ 谱图内 Hall 系数的符号，(○)表示 R_H 取正号，(●)表示 R_H 取负号

是正确的。Nguyen Manh 等(1987)提出改变 Hall 系数的正负号与位于 E_F 处 DOS 的导数有关。按 Mott 的 s-d 散射模型，热电势的温度系数 S/T 也包括 E_F 处 DOS 的导数。但是，在热电势与 Hall 系数之间未曾观测到普适的关联(Mizutani 等，1990b)。

• p. 142 •

Schulte 等人(1984)曾测定了 d-电子 ET-LT 非晶态合金(ET＝Ti 及 Zr；LT＝Pd，Ni，Fe 及 Cu)等在 1.5　300K 温区内的 Hall 系数，并且发现不论 R_H 是正还是负，随着温度增加 Hall 系数减少。Gallagher 等人(1984)企图用由 Altshuler 等人(1980)建议的电子-电子相互作用的模型，对由 Schulte 等人所得到的数据作出解释。发现在低于 25K 时仍保持温度的平方根关系。这与相互作用的模型相一致。值得一提的是低温下 Hall 系数与温度呈平方根关系对高电阻率非晶态合金带有普适性，因为曾在图 9-10 内显示，对高电阻率的 sp-电子非晶态合金也保持$\sqrt{T}$的规律。

9.6.2.3　磁电阻

Howson 和 Gallagher 曾对 d-电子非晶态合金的磁电阻进行了综述(1988)。此结果与用弱局域化效应结合增强的电子-电子相互作用的解释相一致。

9.6.2.4　热电势

Gallagher(1981)对类似 Cu-Zr 及 Cu-Ti 等几种 d-电子非晶态合金在 4.2　270K 温

区内测定了热电势 S,并在低于 200K 时得到由电-声子的增强效应引起的 S/T 的增加。图 9-42 显示了几种具有代表性的非晶态合金(Gallagher,1981;Naugle 等,1985)的热电势与温度的关系。很清楚,在 Debye 温度以上 S/T 基本上与温度无关,而仅在 Debye 温度以下增强效应才显得重要。可以清楚地看到,在所有的 d-电子非晶态合金中,非晶态 La-Al

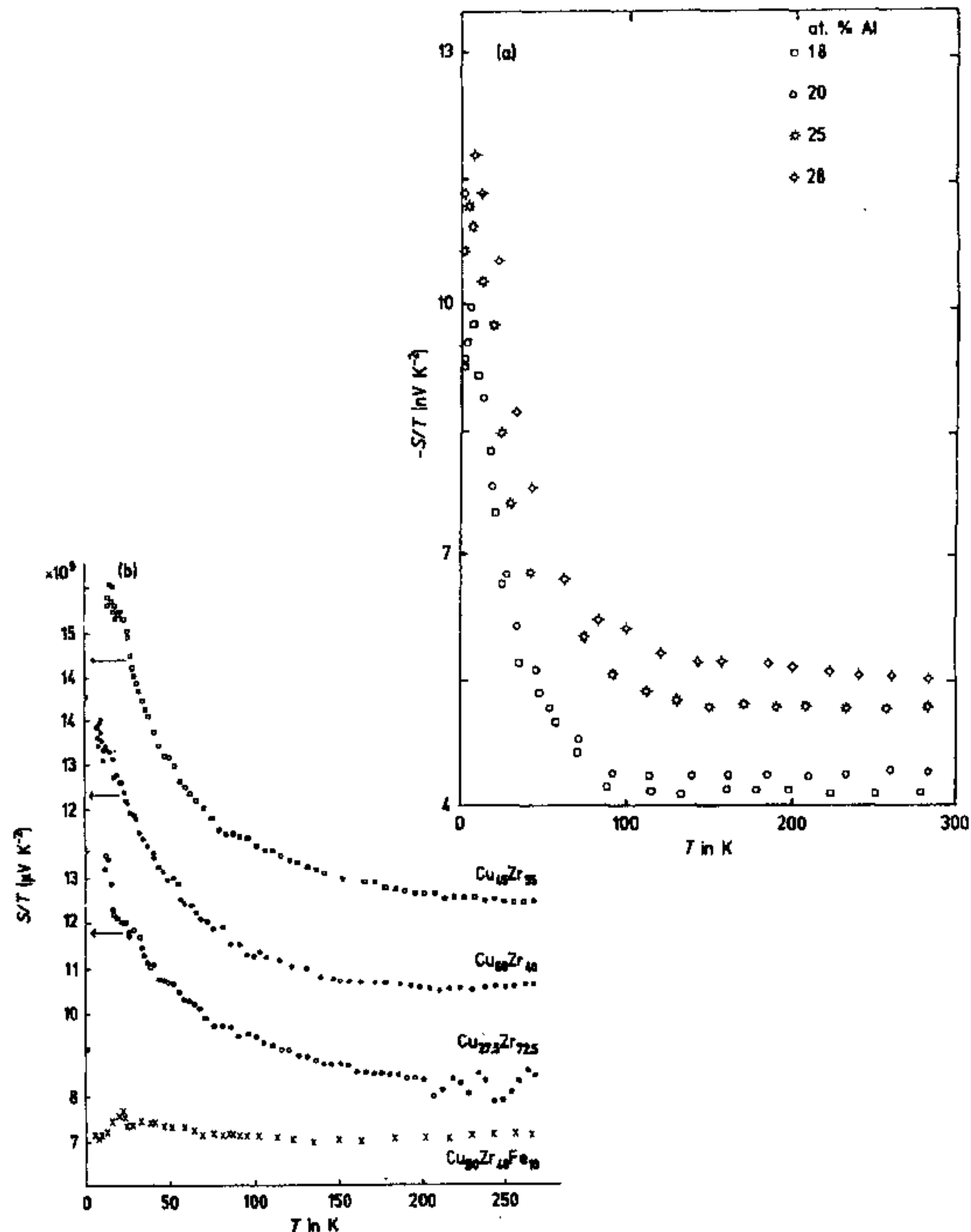


图 9-42 (a)非晶态 La-Al 合金(Naugle 等,1985)和(b)非晶态 Cu-Zr 及 Cu-Zr-Fe 合金(Gallagher,1981)等的 S/T 随温度的变化

合金具有最低的 Debye 温度，它低于 150K。

Kaiser(1982)利用适于非晶态 Cu-Zr 及 Cu-Ti 合金实验上用的振动态密度与电-声子耦合模型，计算了电-声子的质量增强对热电势所产生的影响，并发现与 Gallagher(1981)实验很好地相符。正如 Sato 等人(1987)在上述 9.4 节中所强调的，以往的研究者包括 Kaiser 在内(1984)未看到的含有电子弛豫时间的这一项，是和温度 $T>0.4\Theta_D$ 时电子自能的重正化的那一项一样的重要，并且在正确解释 $T<\Theta_D$ 温区内的热电势随温度的变化时应考虑到这一项的贡献。

• p. 143 •

• p. 144 •

9.7 sp-电子准晶体的电子输运性能

9.7.1 历史背景

Shechtman 等人(1984)在研究快淬 $Al_{86}Mn_{14}$合金的结构时观测到电子衍射花样具有二十面体对称特征的五重、三重及二重等对称性。这与任一晶体内具有平移对称性是相矛盾的。Levine 和 Steinhardt(1986)对这新的一类有序原子结构引入了准晶体的概念，其内仅以准周期的方法维持平移有序，同时保持着长程取向有序。经过大量结构研究，目前已普遍接受快淬制备的 Al-Mn 合金事实上是二十面准晶体。之后发现了大量的准晶体。按准周期的维数和取向对称性的类型把大量准晶体分成几族：以 $m\bar{3}\bar{5}$点群对称性二十面体原子团为标志的三维准晶体和平面内具有八重、十重及十二重对称性的原子排列，分别标志为八面体、十面体及十二面体的二维准晶体。

考虑到准晶体物理性能的研究，单相准晶体的制备是至关重要的。在上述提到的各种准晶体中，只有二十面体及十面体准晶较容易制备成单相准晶体。它们中的大部分已由熔体通过快淬制备成亚稳相，但有些却以热力学稳定相存在。

在形成准晶体的成分的附近，常常有一种局域结构与准晶体相似的晶体存在，这些晶体被认为是微晶的近似。依据建成准周期性的三维 Penrose 堆积的结构单元，可把二十面体准晶体进一步分成二类：其一是与 α-AlMnSi 晶体相似的 Mackay 二十面体型准晶体，它是由 136 个原子组成单胞按三维(1/1)-周期性 Penrose 点阵排列，另一个是三十面体型准晶体，它拥有 162 个原子组成单胞，与 Frank-Kasper 相近似。上面提到的 Al-Mn 准晶体属于前者，面 sp-电子二十面体准晶体将在后面叙述。

• p. 145 •

在发现 Al-Mn 二十面体准晶体后，立即着手研究它的电子输运性能。然面，通过交流磁化率的测量表明，Al-Mn 准晶体当温度低于 10K 时呈现自旋玻璃的性质。这儿提出关于从电子输运性能中区分出准周期性的影响的难题，这是由复杂的磁性影响之间可能叠加所引起。在非晶态合金中曾遇到过同样的难题。无论如何，Ramachandrarao 和 Sastry(1985)能用熔融快淬方法制备 Mg-Al-Zn 准晶体。他们发现从电子论出发考虑问题甚为重要，这是因为所得到的准晶体完全没含任一过渡金属元素。利用具有局部二十面体对称性的 $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$的 Frank-Kasper 相作为入门，他们在合成中获得了成功。从此以后，已在许多合金体系中合成 sp-电子准晶体：Mg-Al-Cu(Sastry 等，1986)，Mg-Ga-Zn(Chen 和 Inoue，1987)，Mg-Al-Ag(Chen 等，1987)及 Al-Li-Cu(Sainfort 和 Dubost，1986)。热力学

稳定的准晶体的发现也是重要的。单相的准晶体或至少是大晶粒准晶体对研究输运是最为适宜的，因为诸如晶粒间界和相位子[1]等不利的缺陷对输运的贡献无法定量估算，实际上可能是减少的。在这一章中，我们的讨论仅限于sp-电子准晶体，把它作为研究准周期体系内散射机制的最重要的科研课题。

9.7.2 电子结构与相的稳定性

由熔融快淬方法能得到 Mg-Al-Ag，Mg-Al-Cu 及 Mg-Al-Zn 合金体系的亚稳态二十面体准晶体(以后表示为 I-相)。它们中的某些体系可通过加热晶化为 Frank-Kasper 相(以后表示为 FK-相)，作为 I-相的(1/1－1/1－1/1)有理数近似所得的 FK-相，和 I-相在每一格点位置具有一个大的 b.c.c. 单胞一样，具有同样的二十面对称性。在 Mg-Ga-Zn 及 Al-Li-Cu 合金体系内也存在 FK-相。曾表明由快淬法所得到的 $Mg_{39.5}Ga_{20.5}Zn_{40}$准晶体是稳定的，温度直升到熔点时没发生晶化(Mizutani 等，1990c)。因此，对于 Mg-Ga-Zn 来说。形成 FK-相的成分区间与遍及形成稳定的 I-相的成分区间有所不同。对 Al-Li-Cu 体系存在同样的情况，因为存在着热力学稳定的 I-相及与其相竞争的 FK-相(Kimura 等，1989)。因此，除了用具有二十面体的对称性所标志的共同性外，I-相与 FK-相在成分相图内所处的位置和它们的相稳定性从一体系到另一体系是不同的。所有镁基 I-相准晶体及 FK-相晶体的成分相图如图 9-43 所示。

· p. 146 ·

对于 I-相及 FK-相合金，用相对于相应的自由电子的值归一化的电子比热系数 γ_{exp} 随每一原子的电子浓度(e/a)的变化均画在图 9-44 内(Mizutani 等，1991a)。由图可见，二组数据基本相同：γ 值随 e/a 的减少而下降，并且外推到大约 $e/a=2.0$ 处 γ 值为零。$Al_{54.6}Li_{34.0}Cu_{11.4}$FK-相合金仅有 0.35mJ/(mol K^2)的 γ 值，与由 Fujiwara 和 Yokokawa(1991)用能带计算所得的计算值很好地相符。他们所计算的 DOS 绘在图 9-45 内，图中清楚地表明 E_F 已跌落到态密度的极小值附近。他们指出通过 Fermi 能级归入赝间隙，将有利于 FK-相带结构的能量的增加，而在准晶体内似乎最有可能实现同一条件。事实上，迄今所得的全部热力学稳定的准晶相 Al-Li-Cu(Kimura 等，1989)，Al-Ru-Cu(Mizutani 等，1990d；Biggs 等，1990)及 Al-Cu-Fe(Biggs 等，1991)的特征是具有非常小的 γ 值。这儿需要强调的是，在包括 I-相及 FK 相在内的电子化合物中所观察到的 Fermi 能级与赝能带间隙的相符不带有普适性。稳定的 FK-相合金的 γ 值仅当它的配对 I-相处于热力学稳定时才取小的数值。换言之，正如图 9-44 所显示的，在几种稳定的 FK-相合金中已观测到类自由电子的 γ 值。对这些 FK-相合金，由于它们的 Fermi 能级与赝能带间隙的错配，电子能量的增加将是很小的。不清楚的问题是，为什么这错配条件 $2k_F=K_P$ 仅对热力学稳定的准晶体无一例外地得到满足，但对热力学稳定的 FK-相合金并不总是满足。

---

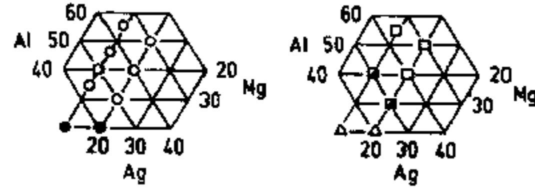
1) 质量密度通常能展开成傅里叶级数

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \sum \varrho_G \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})$$

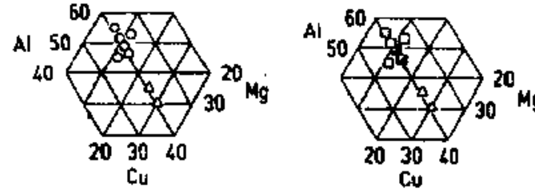
式中 G 是倒格矢而求和遍及所有倒格矢。每一 ρ_G 是模量为 ρ_G、位相为 ϕ_G 的复数。对一般晶体，位相可表示为倒格矢 G 与三维平动(声子)应变矢量 u 的乘积。描述三维准周期结构($d=3$)就需要用一组六基矢($N=6$)。用 d 维应变矢量 u 与($N-d$)维应变矢量 w 的组合描述位相变换。空间变量 u 和 w 分别对应诸如应变及理想准晶体的缺陷等弹性形变。位相子指的就是与矢量 w 相联系的形变。包括无公度晶体在内的所有准周期结构均出现了位相子模式。

(A) As quenched state　　(B) Equilibrium state

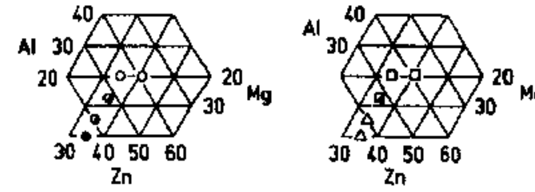
(1) Mg-Al-Ag



(2) Mg-Al-Cu



(3) Mg-Al-Zn



(4) Mg-Ga-Zn

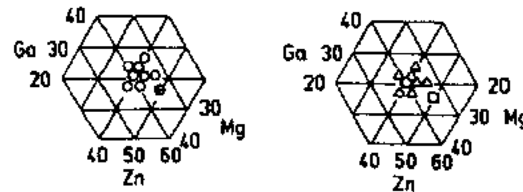


图 9-43　Mg-Al-Ag，Mg-Al-Cu，Mg-Al-Zn 及 Mg-Ga-Zn 合金体系的成分相图：(A)通过液态的快淬态；(B)快淬态经退火后所得的平衡态。符号如下：(○)单相准晶，(□)Frank-Kasper 单相，(●)单相非晶，(△)未鉴别晶态相，(◑)准晶＋非晶相，(◪)Frank-Kasper＋晶态相，(⊕)准晶＋晶态相(Mizutani 等，1991a)

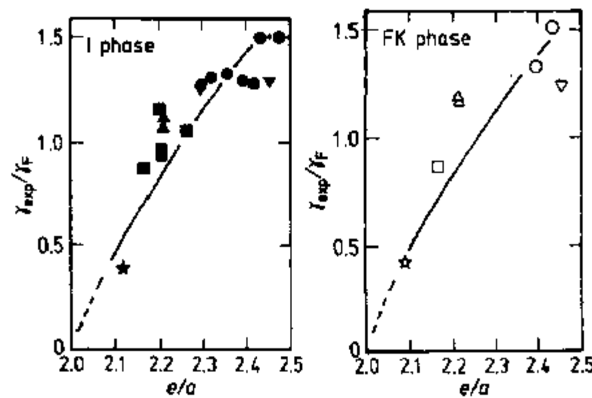


图 9-44　准晶态(左)及 FK-合金(右)的比值 γ_{exp}/γ_F 随 e/a 的变化。符号如下：(▼,▽)Mg-Al-Ag，(●,○)Mg-Al-Cu，(▲,△)Mg-Al-Zn，(■,□)Mg-Ga-Zn 及(★,☆)Al-Li-Cu(Mizutani 等，1991a)

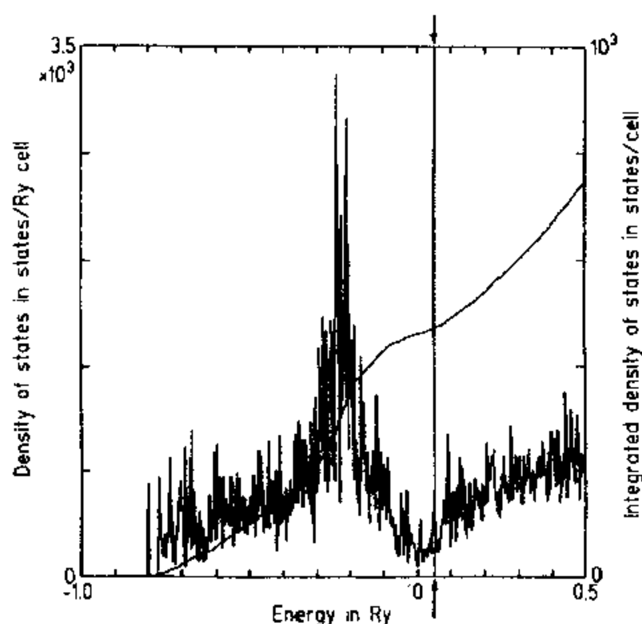


图 9-45　Frank-Kasper 相 Al-Li-Cu 合金的 DOS 计算值。
Fermi 能级用箭头作标记(Fujiwara 和 Yokokawa,1991)

• p. 147 •

9.7.3　电子输运性能

9.7.3.1　电阻率

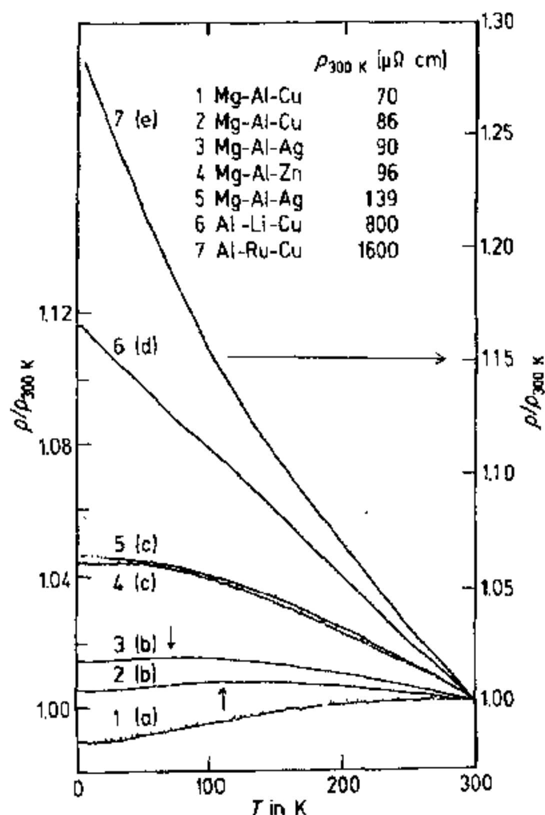
典型的 sp-电子的 I -相准晶体在 2—300K 温区内的电阻率温度的变化如图 9-46 所示。由此可见,随着电阻率的增加,ρ-T 曲线由(a)型变到(e)型,证明图 9-1 所示的 ρ-T 性能对准晶体也保持正确。

正如图 9-47 所示,I -相 Al-Li-Cu 及 Al-Ru-Cu 准晶体的(d)及(e)型 ρ-T 曲线可转换为相同的电导率与温度的关系:低于 20K 时是$\sqrt{T}$的关系及高于 30K 时是与 T 呈正比关系(Kimura 等,1989;Mizutani 等,1990d)。上述的 σ-T 关系与图 9-9 所示的非晶态合金的数据很一致,正如 9.2.2.3 节所讨论的,这可能归因于电子-电子的相互作用及弱局域化效应。

sp-电子准晶体的 ρ-γ 的实验数据如图 9-48 所示,在此图上把非晶态合金的数据也添加进去。应注意纵坐标选用对数标度,每一合金体系所用的符号各不相同。图中清楚表明由准晶体的实验数据描绘的曲线与图 9-2 显示的曲线 A 相似,意味着所研究的准晶体是典型的 sp-电子体系。沿着这条曲线 ρ-T 相继出现(a)型至(e)型,这与非晶态合金中所观测到的一样。我们再次强调形成类似曲线 A 的主要曲线,意味着电阻率将随着 E_F 处 DOS 的下降而增高。在 ρ-γ 谱图上相同的行为明显意味着 sp-电子准晶体内的散射机制基本上与 sp-电子非晶态合金的散射机制相同。

• p. 148 •

正如在 9.2.2 节中所讨论的,基于 Faber-Ziman 理论的电阻率表示式的被积函数中



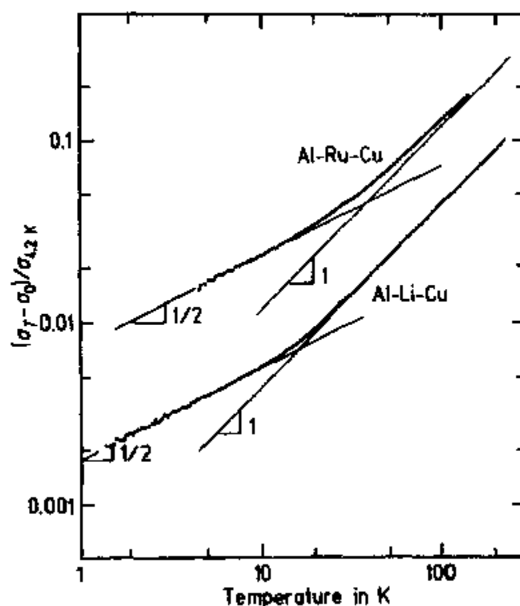


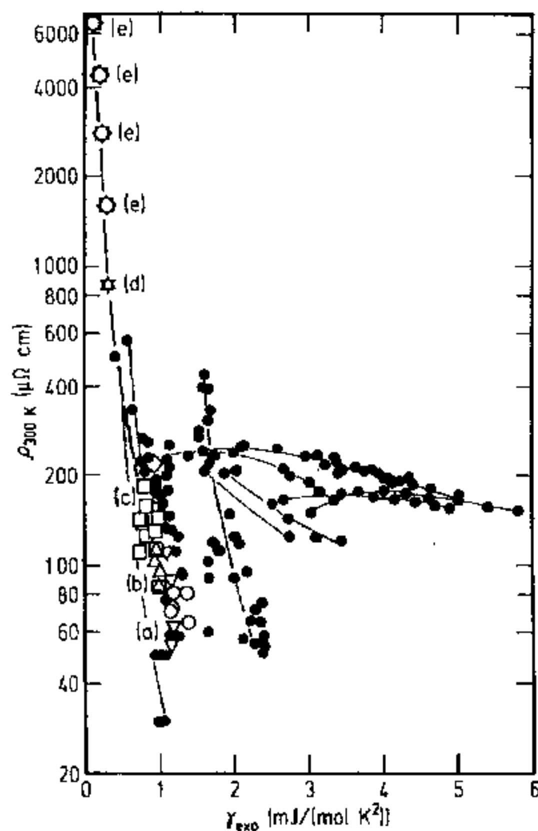
图 9-46 几种 I -相准晶体在 2—300K 温区内的电阻率与温度的关系。序数表示如下：(1)Mg-Al-Cu(70μΩ cm)，(2)Mg-Al-Cu(86μΩ cm)，(3)Mg-Al-Ag(90μΩ cm)，(4)Mg-Al-Zn(96μΩ cm)，(5)Mg-Al-Ag(139μΩ cm)，(6)Al-Li-Cu(800μΩ cm)，及(7)Al-Ru-Cu(1600μΩ cm)。ρ-T 类型也在图中表出

图 9-47 I -相 $Al_{55.0}Li_{35.8}Cu_{9.2}$和 $Al_{68}Ru_{15}Cu_{17}$准晶体的 $\log[\sigma(T)-\sigma(0)]$随 $\log T$ 的变化(Kimura 等,1991)。此图可与非晶态合金的图 9-9 作比较

包括结构因子，且积分实施遍及 $0\leqslant K\leqslant 2k_F$ 区间。积分上限取值 $2k_F$ 来自散射过程的基本假设：即电子在具有最大动量输运为 $2k_F$ 的球形 Fermi 面上的散射仅一次。因此，在 Faber-Ziman 理论中，高于 $2k_F$ 的结构信息完全被丢弃。对原子结构十分重要的准晶体，这假设引起一系列的困难。在准晶体中测到很锐的衍射谱线，很自然意味着尽管 Bloch 条件不成立，但 Bragg 反射或多重散射还是很明显的。Itoh 等人(1991)试图对非晶态 $Mn_{70}Zn_{30}$ 合金及 $Mn_{39.5}Zn_{40}Ga_{20.5}$准晶体等用 Edward 电子输运理论，希望通过建造准粒子波包能把 $2k_F$ 以上的结构信息并入其内。无论如何，对这特殊的准晶体所观测到约为 150μΩ · cm 的高电阻率不能在此模型中再现。Edwards 理论应用的失败归因于下述两条理由：通过各向同性结构因子，不能恰当考虑准晶体独有的取向对称性，以及隐含着的体系平均平移的不变性假设。

· p. 149 ·

作为准晶体电子输运性能中所观测到的最明显性质，我们面对着电阻率常常随准晶度的增加而增高的事实。数位研究者(Mizutani 等，1990c；Mizutani 等，1990d；Biggs 等，



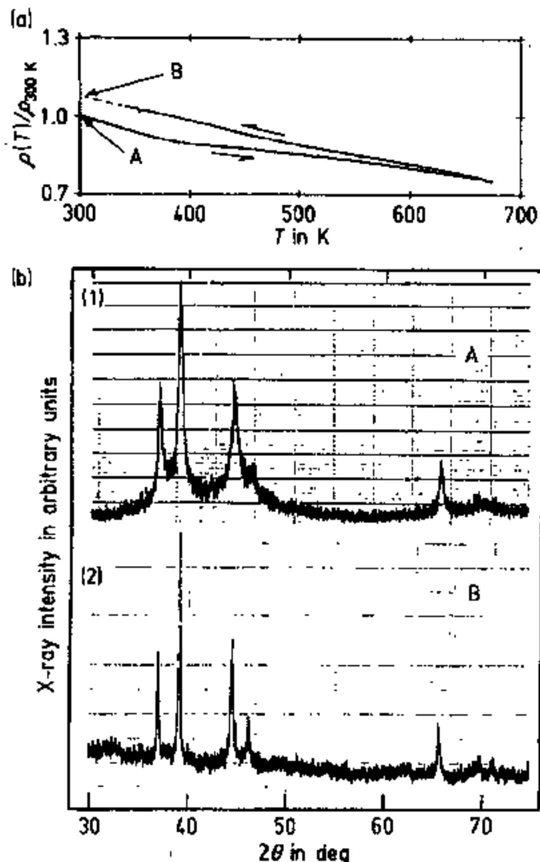


图 9-48 Ⅰ-相准晶体的 ρ_{300K}-γ_{exp}的实验数据。符号表示如下：(▽)Mg-Al-Ag，(○)Mg-Al-Cu，(△)Mg-Al-Zn，(□)Mg-Ga-Al-Zn，(◇)Al-Cu-V，(✡)Al-Li-Cu 及(✪)Al-Ru-Cu(Mizutani，1991)。为了作对比，把图 9-2 中的非晶态合金的实验数据用实心圆显示在图中

图 9-49 (a) Ⅰ-相 $Mg_{39.5}Zn_{40}Ga_{20.5}$准晶体相对于 ρ_{300K}的归一化电阻率随温度的变化。加热及冷却的方向用箭头表示。加热速率为 10K/min。(b)图所显示的是(1)淬态样品 A，(2)样品 B 加热到略低于熔点的温度 673K，紧接着冷却到 300K 时的 X 射线衍射谱(Mizutani 等，1990c)

1990)曾测到退火时电阻率的增高。如图 9-49 所示，通过液体快淬所得的 $Mg_{39.5}Zn_{40}Ga_{20.5}$准晶体薄带，结合相应的 X-射线衍射谱的变化，可看到样品升温几乎高达它的熔点时，它的 ρ-T 的数据仍是稳定的(Mizutani 等，1990c)。就晶态金属而论，当缺陷因退火而消失时电阻率往往是下降的。因此，由于准晶度的增加使电阻率增高应认为是准晶体的特征。类晶粒间界及位相子等缺陷的减少将无助于准晶体的电阻率下降。取而代之的是，因准晶度的改进引起准晶相的电子比热系数的下降则更为重要，这可归因于 Brillouin 区的锐化(Mizutani 等，1991b)。正如(9-1)式及图 9-48 所期望的那样，电阻率的增高最可能是由于 E_F 处的载流子密度下降所引起的后果。

· p. 150 ·

作为附加的例子，我们把非晶态 $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$合金的电阻率随温度的变化关系显示于图 9-50 中，温度约为 730K 时相变为准晶相，此时电阻率几乎跃变达 30％(Mizutani 等，1991c)。这意味着与非晶相相比，准晶相具有更高的电阻率。对这一样品发现在相变同时

伴随着电子比热系数由 1.3 下降到 0.92mJ/(mol K^2)。所以，我们再次得出论断，准晶体内由于形成锐的 Brillouin 区引起的 γ 值减少导致电阻率的增高，而 Brillouin 区锐化在非晶相中是不存在的。

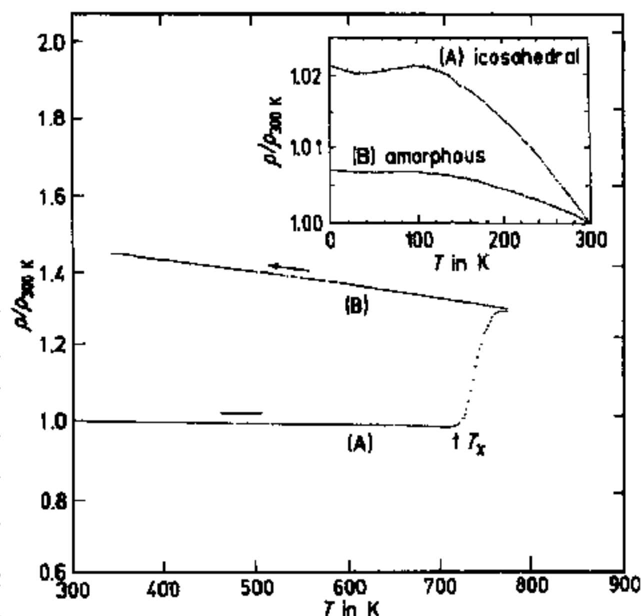


图 9-50 非晶态 $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ 合金的电阻率随温度的变化。由于相变为 I-相准晶体(B)导致在温度为 T_x 时的电阻率的跃变。插图显示了在 2—300K 温区内，非晶相与准晶相的电阻率随温度的变化(Mizutani 等，1991c)

• p. 151 •

Edagawa 等人(1991)在 Mg-Ga-Al-Zn 合金体系中发现了(3/2-2/1-2/1)二十面近似的相。把它与 I-相准晶体作对比，研究了相应的电子输运性能(Mizutani 等，1991b)。I-相准晶体及二个晶体近似的 ρ-γ 谱如图 9-51 所示：二个晶态中的一个是(1/1-1/1-1/1)立方 FK-相，另一个是具有晶格常数 $a=36.93$ Å，$b=22.83$ Å 及 $c=22.96$ Å 的(3/2-2/1-2/1)的斜方晶相。假设 Fermi 速度 v_F 采用自由电子的值 10^8cm/s，在图中画出平均自由程分别取恒定值 $\Lambda_F=$

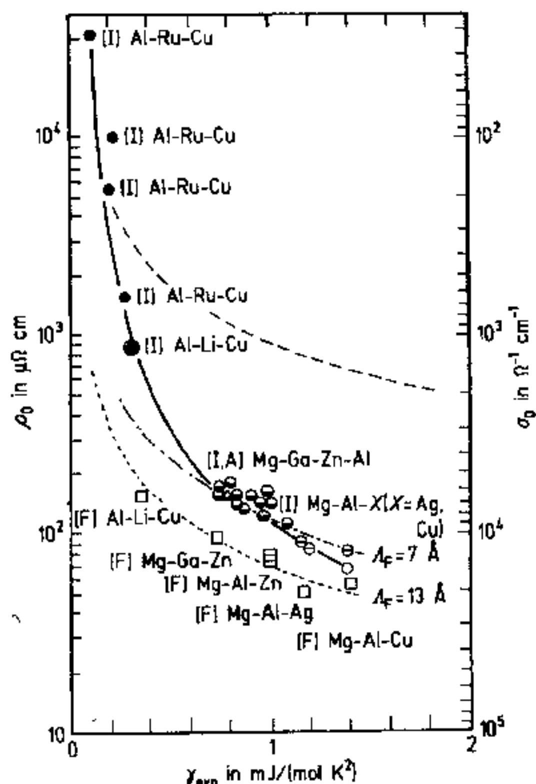


图 9-51 准晶体及晶体近似的 ρ_0-γ 数据。画出两条平均自由程为常量时的曲线：点划线表示 $\Lambda_F=7$ Å 而虚线表示 $\Lambda_F=13$ Å。符号表示如下：[I]是 I-相准晶体，[F]是(1/1-1/1-1/1)立方 FK-相近似，[A]是(3/2-2/1-2/1)斜方晶体近似。由下述符号读出 ρ-T 类型：空的圆圈和方块为(a)型，带水平杠的空圈为(b)型，半填满圆圈为(c)型，实心圈外带空圈为(d)型，实心圈为(e)型。图 9-2 中高电阻率极限曲线在图中用短划线画出

7 Å 及 13 Å 时的两条 ρ-γ 曲线。迄今为止所涉及 sp-电子体系(参见 9.2.2.1 节)的(a)型至(c)型的 ρ-T 曲线中，我们认为选择自由电子的 Fermi 速度是合理的。FK-相的所有数据[常用(a)型描述它的 ρ-T 曲线]都能用 $\Lambda_F=13$ Å 的曲线很好地拟合。而对 I -相与(3/2-2/1-2/1)近似相则呈现了(c)型，并能用 $\Lambda_F=7$ Å 来拟合该曲线。应注意到 I -相合金的(a)及(b)型数据偏向 $\Lambda_F=13$ Å 的曲线，预示着(a)及(b)型合金具有较 7 Å 更长的平均自由程。因此，无论是 I -相还是近似相，在保持自由电子的 Fermi 速度为 10^8cm/s 的同时，(a)型到(c)型的相继出现，可以认为平均自由程由 13 Å 逐渐下降到一个平均原子间距。正如图 9-5 所示，在 sp-电子非晶态合金中已曾测量了(a)至(c)的 ρ-T 曲线的类型与 Λ_F 之间的关联，且用推广的 Faber-Ziman 理论进行解释。我们发现 sp-电子准晶体内保持着同样的行为，对准晶体而言多次散射显得格外重要。因此，对包括非晶、准晶甚至于具有很大单胞的晶体近似在内的所有体系中，十分普遍地观测到 ρ-T 曲线与 Λ_F 之间的关联，这一感兴趣的问题需要考虑一个更为一般的理论。

在图 9-51 内，用实心圆圈表示(d)及(e)型的 ρ-T 的数据，发现它们实际上已偏离了 $\Lambda_F=7$ Å 曲线，这意味着相对于自由电子的 Fermi 速度为 10^8cm/s 而言，它们的 v_F 明显地下降。对高电阻率 Al-Li-Cu(Kimura 等，1989)及 Al-Ru-Cu(Mizutani 等，1990d)等准晶体的 ρ-T 曲线，在图 9-46 中表示为(d)及(e)，并曾在图 9-47 中描绘它们的电导率与温度的关联由 $\sqrt{T}$ 的关系转换成 T 的线性关系。因此认识到，准晶体的电导率以和非晶态合金同样的方式出现量子修正项(参见图 9-9)。

• p. 152 •

9.7.3.2 Hall 系数

已广泛测量了 I -相准晶体及 FK-相合金的 Hall 系数(Mizutani 等，1990c；Mizutani 等，1991b 及 c；Biggs 等，1990；Wagner 等，1990)。所有这些 sp-电子准晶体和 FK-相合金的 Hall 系数均呈现负值，这些值可与对应的自由电子的值相比拟。更令人吃惊的是在 77—300K 温区内，甚至在具有相当低的电阻率的准晶体内，观测到相当大的温度相关性(Mizutani 等，1990c)。正如图 9-52 所示，Hall 系数的温度系数 TCH 定义为 300K 附近的 $(1/|R_H|)\cdot(dR_H/dT)$，它在不同程度上和它与自由电子的值之间的偏离成正比。此外，发现该偏离随着 X 射线衍射主峰的半宽度的增加而减少，直至趋于零(Mizutani 等，1991b)。评价所有这些论证，使我们倾向于认为 Fermi 面-Brillouin 区之间的相互作用使 Fermi 面发生很大的畸变，它和该 Hall 系数与自由电子的 Hall 系数发生偏离相对应，也和它的温度相关性相对应。准晶体内 Hall 系

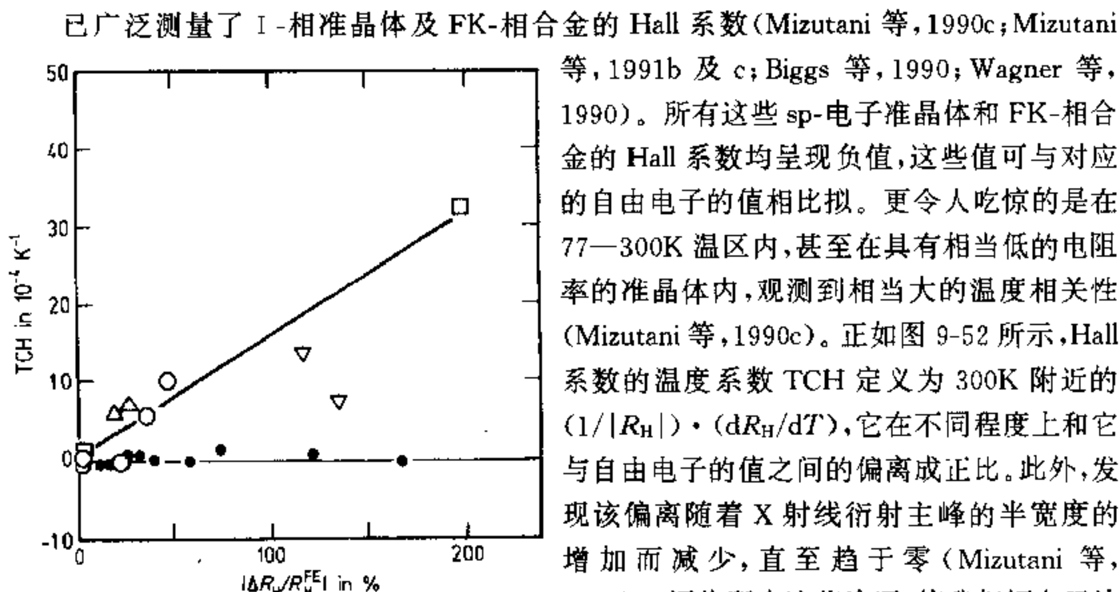


图 9-52　I -相准晶体的 TCH 随 Hall 系数的测量值与对应的自由电子之间的偏离的变化。符号如下：(△)Mg-Al-Ag，(○)Mg-Al-Cu，(▽)Mg-Al-Zn，(□)Mg-Ga-Zn，用小的实心圆表示 sp-电子非晶态合金的数据(Mizutani 等，1990c)

数的行为与晶态是十分相似的。也许已经注意到对高电阻率 Al-Ru-Cu 及 Al-Fe-Cu 准晶体，已报道了它们的 Hall 系数与温度呈特别强的关联(Biggs 等，1990；Biggs 等，1991)。

9.7.3.3 磁电阻

对数种 I-相准晶体：Mg-Al-Zn(Baxter 等，1987)，Al-Li-Cu(Kimura 等，1989)，Al-Ru-Cu (Biggs 等，1990；Kimura 等，1991)等的磁电阻已作了报道。在 0.20—10K 的温区内，对 I-相的 Al-Li-Cu (Kimura 等，1989)及 Al-Ru-Cu (Kimura 等，1991)等准晶体的磁电阻 $\Delta\rho/\rho$ 与磁场的关系由图 9-53 显示。Al-Li-Cu 准晶体的 $\Delta\rho/\rho$ 的值往往是负值，且在低场下随 $-H^2$ 下降，而在高场下随 $-\sqrt{H}$ 下降。磁电阻随温度的变化相当小，这结果可用具有可忽略的自旋-轨道相互作用的弱局化效应加以解释。相反，Al-Ru-Cu 准晶体的 $\Delta\rho/\rho$ 值总是正的，它随温度的变化相当大，这与 Biggs 的报道相一致(1990)。这些数据可用具有一定的自旋-轨道散射的弱局域化模型加以解释。

• p.153 •

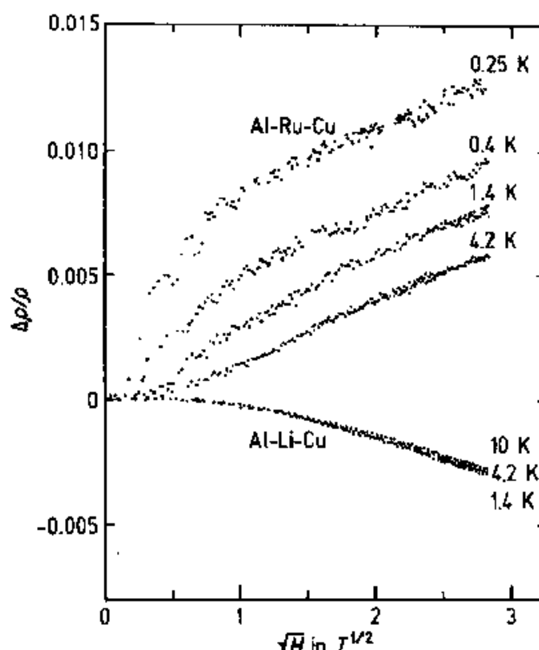


图 9-53 I-相 Al-Li-Cu(kimura 等，1989)及 Al-Ru-Cu(kimura 等，1991)等准晶体在 0.25—10K 温区内的磁电阻 $\Delta\rho/\rho$ 随磁场强度的平方根的变化。磁场强度的单位是 tesla(Kimura 和 Takeuchi，1991)

9.7.3.4 热电势

已报道了几种 I-相准晶体的热电势：78—570K 温区内的 Mg-Al-Ag，Mg-Al-Cu 及 Mg-Ga-Zn(Mizutani 等，1990c)，4—300K 温区内的 Al-Ru-Cu，Mg-Al-Cu 及 Ti-Ni-Zr (Biggs 等，1990)和 300K 的 Mg-Ga-Zn 及 Mg-Al-Cu(Wagner 等，1990)。与 sp-电子非晶态合金相比，sp-电子准晶体的热电势与温度呈现明显的非线性关系(Mizutani 等，1990c)，在高电阻率 Al-Ru-Cu 准晶体中曾观测到热电势与温度的特大非线性关系(Biggs，1990)。

9.8 结　论

已对非磁性的液态金属、非晶态合金、准晶体及具有大的单胞的晶体近似等的电子结构及电子输运性能作了评述。从一开始，我们就强调在 2—300K 温区内，对上面所提到的所有的非磁性金属，电阻率与温度间服从普适关系，即 ρ-T 曲线随着剩余电阻率的增高由(a)型系统地变化到(e)型。此外，附加强调是图 9-2 所画出的剩余电阻率对 Fermi 能级处的态密度或电子的比热系数 γ 的图，由此能系统讨论 ρ-T 类型所处的位置。充分利用 ρ-γ 谱图来检验现有的电子输运理论。得出如下的结论：

(1)Faber-Ziman 理论适宜于解释 sp-电子型液态金属及其合金的电子输运。此外由贯

金属与多价金属元素组成的液态合金的电子输运，能在推广的 Faber-Ziman 理论的框架内得到解释，该理论是用 muffin-tin 势的 t 矩阵取代赝势。

(2)通过把动力学结构因子并入原始的 Faber-Ziman 的电阻率表示式而组建成推广的 Faber-Ziman 理论，用它来解释低电阻率由(a)至(c)型的 ρ-T 曲线所描述的 sp-电子非晶态合金的电子输运看来是成功的。

(3)不论在 Fermi 能级处是否有适量的 d-电子与 sp-电子的共同参与，ρ-γ 谱图中的高电阻率极限曲线近旁出现的实验点总是具有(d)或(e)型 ρ-T 曲线的特征。此时 E_F 处 sp-电子的平均自由程被限制在一个平均原子间距范围内，而它们的 Fermi 速度下降到自由电子的 Fermi 速度 10^8cm/s 的 g 倍($g<1$)。(d)型及(e)型二者均能转换为同样形式的电导率随温度变化的表达式：大约低于 15K 时呈$\sqrt{T}$关联而高于 30K 时与 T 呈线性关系。也发现 Hall 系数在低温下呈现$\sqrt{T}$关系。电阻率及 Hall 系数与温度呈$\sqrt{T}$关系被用来证明由于电子-电子的相互作用导致对电导率的量子修正。大约高于 30K 时，电导率与 T 呈线性关联，把它归因于通过声子作媒介的电子的退局域化。磁电阻的实验数据也支持这一结论。在所有 ρ-γ 数据落在高电阻率极限曲线附近的高电阻率的物质中普遍地观测到局域化效应，其中包括具有(d)型或(e)型的 ρ-T 曲线的 sp-及 d-电子非晶态合金与准晶体。

• p. 154 •

(4)已经提出推广的 Mooij 关系。边界线被画在 ρ-γ 谱图内，越过该线 ρ-T 曲线由(a)型变为(b)型，这与 300K 附近 TCR 改变正负号相对应。发现随着 Fermi 能级处 d-电子数量的增加，临界电阻率由大约 $40\mu\Omega\cdot$cm 增高到 $150\mu\Omega\cdot$cm。作为(a)至(c)型 ρ-T 曲线特征的具有较低电阻率的 d-电子非晶态合金，因为 sp-电子和 d-电子二者对电导率的贡献可相比拟，故它们的输运机制仍然不很清楚。

(5)由于多重散射或局域的 Bragg 反射在准晶体中的重要地位，故不得不放弃曾用来解释 sp-电子非晶态合金的剩余电阻率与 ρ-T 类型关系的推广 Faber-Ziman 理论。在准晶体中曾观测到很锐的衍射斑点，这是入射 X-射线或电子束的多重散射的结果。与晶体相比，在准晶体内由于 Bloch 条件遭破坏，故电子不能在整个区间内进行相干传播。所以，准晶体内的电子显示了诸如电子比热系数及 Hall 系数等对 Fermi 面-Birillouin 区的相互作用很敏感的具有晶体特征的部分性质。与此同时，它们也显示了非晶态合金的特征性质，诸如大的剩余电阻率及(a)型到(e)型 ρ-T 曲线相继出现等反映 Bloch 条件遭破坏的输运性能。并不指望准晶体的二重性能给出单一的输运性能：电阻率按照准晶度的改进而提高以及具有远远超过与它相对应的非晶态值的电阻率。

由以上所有的论证可清楚地看到，在所有的非磁性及非周期的金属固体中，普遍地观测到随着剩余电阻率的增高，相继出现(a)型到(e)型的 ρ-T 曲线。随着电阻率的增高，ρ-T 类型由(a)型到(e)型的变化，反映了在保持类自由电子 Fermi 速度为 10^8cm/s 的同时，sp-导电电子的平均自由程由高于 10Å 直下降到一个平均原子间距。与高电阻率的极限相对应的(d)型及(e)型 ρ-T 曲线是这样的以至于平均自由程被局限于几个Å的可能极小值范围内，而且类自由电子的 Fermi 速度通过 g-因子而下降，g-因子在 1 和下限为 0.2—0.3 的区间内变化。在此极端情况下，sp-电子与 d-电子二者均被转换，没呈现差别。我们期望现有的论文将对希望掌握非周期性金属体系内电子输运机制的统一图像的读者有所帮

助，其中包括所有的 sp-电子及 d-电子的液态、非晶态、准晶态合金及内含大的单胞的晶体近似。

• p. 155 •

9.9 致　　谢

作者对瑞士 Basel 大学的 H. J. Güntherodt 教授为作者提供撰写这篇评述性文章的机会表示由衷感谢。作者向 Eindhoven，Philips 研究实验室的 K. H. J. Buschow 教授致谢，感谢他仔细地阅读了手稿并提出许多有价值的意见。作者对 Aichi 教育大学的 T. Matsuda 及 H. Sato，Shimane 大学的 M. Itoh，东京大学的 S. Takeuchi 及 K. Kimura，名古屋工业大学的 K. Tanka，东北大学的 K. Fukamichi 及名古屋大学的 T. Fukunaga 等教授，在本文写作过程中给予许多有价值的讨论表示感谢。在写作的最后阶段，作者曾得益于 Frankfurt，Horchst AG 研究中心的 P. Häussler 博士许多有帮助的讨论，特别是与液态重金属内 Hall 系数有关的解释的讨论。

9.10 参考文献

Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., Ramakrishnan, T. V. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 673.

Altshuler, B. L., Aronov, A. G. (1985), *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems:* Efros, A. L., Pollak, M. (Eds.). Amsterdam, New York: Elsevier Science Pub., pp. 1–153.

Altshuler, B. L., Khmel'nitzkii, D., Larkin, A. I., Lee, P. A. (1980), *Phys. Rev. B22*, 5142.

Baibich, M. N., Muir, W. B., Altounian, Z., Guo-Hua, T. (1982), *Phys. Rev. B26*, 2963.

Baxter, D. V., Richter, R., Strom-Olsen, J. O. (1987), *Phys. Rev. B35*, 4819.

Beck, H., Oberie, R. (1978), *Proc. of 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 1: Cantor, B. (Ed.). Univ. of Sussex, England, p. 416.

Bergmann, G. (1984), *Phys. Report 107*, 1.

Bhatnagar, A. K., Pan, R., Naugle, D. G. (1989), *Phys. Rev. B39*, 12460.

Biggs, B. D., Poon, S. J., Munirathnam, N. R. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 2700.

Biggs, B. D., Li, Y, Poon, S. J. (1991), *Phys. Rev. B43*, 8747.

Black, J. L. (1981), *Topics in Applied Physics*, Vol. 46, *Glassy Metals I:* Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 167–190.

Bose, S. K., Ballentine, L. E., Hammerberg, J. E. (1983), *J. Phys. F: Met. Phys. 13*, 2089.

Boyen, H.-G., Häussler, P., Baumann, F., Mizutani, U., Zehringer, R., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J., Moruzzi, V. L. (1990), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 7699.

Busch, G., Güntherodt, H.-J. (1974), *Solid State Physics*, Vol. 29: Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 235–313.

Chen, H. S., Inoue, A. (1987), *Scr. Metall. 21*, 527.

Chen, H. S., Phillips, J. C., Villars, P., Kortan, A. R., Inoue, A. (1987), *Phys. Rev. B35*, 9326.

Cochrane, R. W., Strom-Olsen, J. O. (1984), *Phys. Rev. B29*, 1088.

Cochrane, R. W., Harris, R., Strom-Olsen, J. O., Zuckermann, M. J. (1975), *Phys. Rev. Lett. 35*, 676.

Cochrane, R. W., Destry, J., Trudeau, M. (1983), *Phys. Rev. B27*, 5955.

Cote, P. J. (1976), *Solid State Commun. 18*, 1311.

Cote, P. J., Meisel, L. V. (1981), *Glassy Metals I:* Güntherodt, H.-J., Beck, H. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, pp. 141–166.

Dreirach, O., Evans, R., Güntherodt, H.-J., Künzi, H.-U. (1972), *J. Phys. F2*, 709.

Drost, A., Fritsch, G., Dyckhoff, W., Lüscher, E. (1989), *J. Non-Cryst. Solids 109*, 267.

Dutzi, J., Buckel, W. (1984), *Z. Phys. B-Condens. Matter 55*, 99.

Edagawa, K., Suzuki, K., Ichihara, M., Takeuchi, S., Kamiya, A., Mizutani, U. (1991), *Phil. Mag. Lett. 64*, 95.

Evans, R., Greenwood, D. A., Lloyd, P. (1971), *Phys. Rev. Lett. A35*, 57.

Even, U., Jortner, J. (1972), *Phys. Rev. Lett. 28*, 31.

Faber, T. E., Ziman, J. M. (1965), *Phil. Mag. 11*, 153.

Fritsch, G., Willer, J., Wildermuth, A., Lüscher, E. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, 2965.

Fritsch, G., Schulte, A., Lüscher, E. (1987), *Amorphous and Liquid Materials*, NATO ASI Series, *Applied Science-No. 118:* Lüscher, E., Fritsch G., Jacucci, G. (Eds.). Dordrecht, Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers, pp. 368–388.

Fujiwara, T., Yokokawa, T. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 333.

Fukuyama, H., Hoshino, K. (1981), *J. Phys. Soc. Jpn 50*, 2131.

Gallagher, B. L. (1981), *J. Phys. F: Met. Phys. 11*, L207.

Gallagher, B. L., Greig, D., Howson, M. A., Croxon, A. A. (1983), *J. Phys. F: Met. Phys. 13*, 119.

Gallagher, B. L., Greig, D., Howson, M. A. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, L225.

Giessen, B. C., Calka, A., Raman, R., Sellmyer, D. J. (1977), *Amorphous Magnetism II:* Levy, R. A., Hasegawa, R. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 197.

Hafner, J. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 69*, 325.

Hafner, J., Jaswal, S. S. (1988), *Phys. Rev. B38*, 7320.

Hafner, J. Tegze, M. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 8277.

Hafner, J., Jaswal, S. S., Tegze, M., Pflugi, A., Krieg J., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 2583.

Hausleitner, Ch., Hafner, J. (1992), *Phys. Rev. B45*, 115, 128.

Häussler, P. (1983), *Z. Phys. B-Condensed Matter 53*, 15.

Häussler, P., Baumann, F. (1981), *Physica 108B*, 909.

Häussler, P., Baumann, F. (1983), *Z. Phys. B-Condensed Matter 49*, 303.

Häussler, P., Baumann, F., Krieg, J., Indlekofer, G., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 714.

Häussler, P., Baumann, F., Gubler, U., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J. (1984), *Proc. of 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Würzburg, pp. 1007–1010.

Häussler, P., Zehringer, R., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J., (1991), *Mat. Sci. Eng. A133*, 115.

Hensel, F. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 117/118*, 441.

Hofacker, M., Kastner, J., von Löhneysen, H., Sander, W. (1987), *Z. Phys. Chem. NF 157*, 747.

Howson, M. A., Gallagher, B. L. (1988), *Phys. Report 170*, 265.

Howson, M. A., Morgan, G. J. (1985), *Phil. Mag. B 51*, 439.

Howson, M. A., Hickey, B. J., Morgan, G. J. (1988a), *Phys. Rev. B38*, 5267.

Howson, M. A., Paja, A., Morgan, G. J., Walker, M.

J. (1988 b), *Z. Phys. Chem. Neue Folge 157*, 693.
Indlekofer, G. (1987), Ph.D. Thesis, Basel University, Switzerland.
Indlekofer, G., Oelhafen, P. (1989), *Disordered Systems and New Materials*. Singapore: World Scientific Publishing Co., p. 707.
Indlekofer, G., Oelhafen, P. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 117/118*, 340.
Itoh, M., Ishida, A., Sato, H. Matsuda, T., Fukunaga, T., Kamiya, A., Mizutani, U. (1991), *Mat. Sci. Eng. A133*, 67.
Jank, W., Hafner, J. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 117/118*, 304.
Jaswal, S. S., Hafner, J. (1988), *Phys. Rev. B38*, 7311.
Jones, H. (1937), *Proc. Phys. Soc. A49*, 250.
Kaiser, A. B. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, L223.
Kaiser, A. B. (1984), *Phys. Rev. B29*, 7088.
Kaveh, M., Mott, N. F. (1982), *J. Phys. C: Solid State Phys. 15*, L697.
Kimura, K., Takeuchi, S. (1991), *Quasicrystals: The State of Art*: DiVincenzo, D. P., Steinhardt, P. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 313–342.
Kimura, K., Iwahashi, H., Hashimoto, T., Takeuchi, S., Mizutani, U., Ohashi, S., Itoh, G. (1989), *J. Phys. Soc. Jpn 58*, 2472.
Kimura, K., Kishi, K., Shibuya, T., Hashimoto, T., Takeuchi, S. (1991), *Mat. Sci. Eng. A133*, 94.
Laakkonen, J., Nieminen, R. M. (1983), *J. Phys. F: Met. Phys. 13*, 2265.
Levine, D., Steinhardt, P. J. (1986), *Phys. Rev. B34*, 596; 617.
Massalski, T. B., Mizutani, U. (1978), *Prog. Mat. Sci. 22*, 151.
Matsuda, T., Mizutani, U. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, 1877.
Matsuda, T., Shiotani, N., Mizutani, U. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 1193.
Matsuda, T., Mizutani, U., Sato, H. (1986), *J. Phys. F: Met. Phys. 16*, 1005.
Meisel, L. V., Cote, P. J. (1983), *Phys. Rev. B27*, 4617.
Meisel, L. V., Cote, P. J. (1984), *Phys. Rev. B30*, 1743.
Meisel, L. V., Cote, P. J. (1985), *Phys. Rev. B31*, 4872.
Mizutani, U. (1981), *Proc. of 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol. 2: Masumoto, T., Suzuki, K. (Eds.). Sendai, pp. 1279–1282.
Mizutani, U. (1983), *Prog. Mat. Sci. 28*, 97.
Mizutani, U. (1987), *Key Eng. Mat. 13–15*, 365.
Mizutani, U. (1988 a), *Mat. Sci. Eng. 99*, 165.
Mizutani, U. (1988 b), *Suppl. Trans. JIM 29*, 275.
Mizutani, U. (1992), submitted to *Phys. Stat. Sol.*
Mizutani, U., Matsuda, T. (1983), *J. Phys. F: Metal Phys. 13*, 2115.
Mizutani, U., Matsuda, T. (1984 a), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 2995.
Mizutani, U., Matsuda, T. (1984 b), *Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 1035.
Mizutani, U., Matsuda, T. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 94*, 345.
Mizutani, U., Mizoguchi, T. (1981), *J. Phys. F: Met. Phys. 11*, 1385.
Mizutani, U., Nakamura, F. (1983), *J. Phys. F: Met. Phys. 13*, 2685.
Mizutani, U., Yazawa, Y. (1980), *Scripta Met. 14*, 637.
Mizutani, U., Yoshida, T. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, 2331.
Mizutani, U., Yoshino, K. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 1179.
Mizutani, U., Hashizume, J., Matsuda, T. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn 55*, 3188.
Mizutani, U., Sasaura, M., Yamada, Y., Matsuda, T. (1987 a), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 667.
Mizutani, U., Tanaka, M., Sato, H. (1987 b), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 131.
Mizutani, U., Yamada, Y., Mishima, C., Matsuda, T. (1987 c), *Solid State Commun. 62*, 641.
Mizutani, U., Sato, K., Sakamoto, I., Yonemitsu, K. (1988 a), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 1995.
Mizutani, U., Sasaura, M., Moruzzi, V. L., Matsuda, T. (1988 b), *Mat. Sci. Eng. 99*, 295.
Mizutani, U., Zehringer, R., Oelhafen, P. (1988 c), unpublished data.
Mizutani, U., Zehringer, R., Oelhafen, P., Moruzzi, V. L., Güntherodt, H.-J. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 1365.
Mizutani, U., Shimizu, T., Fukunaga, T., Koyano, T., Tanaka, K., Yamada, M., Matsuda, T. (1990 a), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 7825.
Mizutani, U., Ohashi, S., Matsuda, T., Fukamichi, K., Tanaka, K. (1990 b), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 541.
Mizutani, U., Sakabe, Y., Matsuda, T. (1990 c), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 6153.
Mizutani, U., Sakabe, Y., Shibuya, T., Kishi, K., Kimura, K., Takeuchi, S. (1990 d), *J. Phys.: Condens. Matter 2*, 6169.
Mizutani, U., Kamiya, A., Matsuda, T., Kishi, K., Takeuchi, S. (1991 a), *J. Phys.: Condens. Matter 3*, 3711.
Mizutani, U., Kamiya, A., Fukunaga, T., Matsuda, T. (1991 b), *Quasicrystals*: Kuo, K. H., Ninomiya, T. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 248–255.
Mizutani, U., Kamiya, A., Matsuda, T., Takeuchi, S. (1991 c), *Mat. Sci. Eng. A133*, 111.
Mooij, J. H. (1973), *Phys. Stat. Solidi (a) 17*, 521.
Mott, N. F. (1966), *Phil. Mag. 13*, 989.
Mott, N. F. (1969), *Phil. Mag. 19*, 835.
Mott, N. F. (1972), *Phil. Mag. 26*, 1249.
Mott, N. F. (1981), *Phil. Mag. 44*, 265.
Nagel, S. R., Tauc, J. (1975), *Phys. Rev. Lett. 35*, 380.
Nagel, S. R., Gubler, U. M., Hague, C. F., Krieg, J., Lapka, R., Oelhafen, P., Güntherodt, H.-J., Evers, J., Weiss, A., Moruzzi, V. L., Williams, A. R. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 575.
Naugle, D. G. (1984), *J. Phys. Chem. Solids 45*, 367.
Naugle, D. G., Delgado, R., Armbrüster, H., Tsai, C. L., Johnson, W. L., Williams, A. R. (1985), *J. Phys. F: Met. Phys. 15*, 2189.
Naugle, D. G., Delgado R., Armbrüster, H., Tsai, C. L., Callaway, T. O., Reynolds, D., Moruzzi, V. L. (1986), *Phys. Rev. B34*, 8279.

Nguyen Manh, D., Mayou, D., Cyrot-Lackmann, F., Pasturel, A. (1987), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 1309.
Oelhafen, P., Pflugi, A., Indlekofer, G. (1990), *J. Non-Cryst. Solids 117/118*, 267.
Poon, S. J. (1992), to appear in *Adv. Phys.*
Ramachandrarao, P., Sastry, G. V. (1985), *Pramana 25*, L255.
Richter, R., Baxter, D. V., Strom-Olsen, J. O. (1988), *Phys. Rev. B38*, 10421.
Sahnoune, A., Strom-Olsen, J. O. (1989), *Phys. Rev. B39*, 7561.
Sainfort, P., Dubost, B. (1986), *J. de Phys. 47*, C3–321.
Sakamoto, I., Yonemitsu, K., Sato, K., Mizutani, U. (1988), *J. Phys. F: Met. Phys. 18*, 2009.
Sastry, G. V., Rao, V. V., Ramachandrarao, P., Anantharaman, T. R. (1986), *Scr. Metall. 20*, 191.
Sato, H. Matsuda, T., Mizutani, U. (1987), *Physica 144B*, 173.
Schulte, A., Eckert, A., Fritsch, G., Lüscher, E. (1984), *J. Phys. F: Met. Phys. 14*, 187.
Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1951.
Tegze, M., Hafner, J. (1989), *J. Phys.: Condens. Matter 1*, 8293.
Thomas, G. A., Ootuka, Y., Kobayashi, S., Sasaki, W. (1981), *Phys. Rev. B24*, 4886.
van den Berg, R., von Löhneysen, H., Schröder, A., Mizutani, U., Matsuda, T. (1986), *J. Phys. F: Met. Phys. 16*, 69.
Wagner, J. L., Biggs, B. D., Poon, S. J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 203.
Weir, G. F., Morgan, G. J. (1981), *J. Phys. F: Met. Phys. 11*, 1833.
Yamada, Y., Itoh, Y., Matsuda, T., Mizutani, U. (1987), *J. Phys. F: Met. Phys. 17*, 2313.
Yamada, Y., Itoh, Y., Mizutani, U. (1988), *Mat. Sci. Eng. 99*, 289.
Ziman, J. M. (1961), *Phil. Mag. 6*, 1013.

一般阅读资料

Hafner, J. (1987), *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, in: *Solid-State Sciences 70*. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag.
Howson, M. A., Gallagher, B. L. (1988), *Phys. Report 170*, 265–324.
Kimura, K., Takeuchi, S. (1991), *Experimental Studies of Electronic Transport in Quasicrystals*, in: *Quasicrystals: The State of the Art:* DiVincenzo, D. P., Steinhardt, P. (Eds.). Singapore: World Scientific, pp. 313–342.
Massalski, T. B., Mizutani, U. (1978), *Electronic Structure of Hume-Rothery Phases*, in: *Progress in Materials Science*, Vol. 22: Christian, J. W., Haasen, P., Massalski, T. B. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 151–262.
Mizutani, U. (1983), *Electronic Structure of Metallic Glasses*, in: *Progress in Materials Science*, Vol. 28: Christian, J. W., Haasen, P., Massalski, T. B. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 97–228.
Mott, N. F. (1986), *Conduction in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Oxford University Press.
Zimann, J. M. (1979), *Models in Disorder*. Cambridge: Harvard University Press.

10 Invar 合金

Masayuki Shiga
Department of Metal Science and Technology,
Kyoto University, Kyoto, Japan
(杨伏明 译校)

目 录

符号与缩语表

a, c	晶格常数
a_s	μ 自旋共振的起始反对称因子
B	体积弹性模量
C	磁体积耦合常数,晶格参数
$C(T)$	比热
C_L	单晶纵向模量
C_{44}, C'	单晶切向模量
C^*	耦合常数,晶格参数和磁矩
d	密度

D	磁子色散常数,自旋波劲度系数
$D(\varepsilon)$	态密度
e	元电荷
e/a	平均电子浓度
E	杨氏模量,能量
F	Helmholtz 能
G	切变模量
$\boldsymbol{H}, H$	磁场,磁场幅度
$\boldsymbol{H}_{hf}$	超精细场
$h'_{\parallel}, h'_{\perp}$	平行和垂直于外加场的受迫体积磁致伸缩系数
i, j	标定一个晶格位置的数
J	交换积分
k, k'	每个原子的磁体积耦合常数
k_B	玻尔兹曼常量
$\Delta l/l$	分数长度改变
$\boldsymbol{m}, m$	原子磁矩,原子磁矩的幅度
$\boldsymbol{M}, M$	磁化强度,磁化强度的幅度
M_s	马氏体开始温度
N	原子数
P	压力
$P(H)$	超精细场分布
q	声子波数
R	原子距离
R_e	Hall 系数
S	有序参数
S_L	局域自旋涨落振幅
$S(q,\omega)$	中子散射函数
(S_z)	原子自旋的 z 分量
(S_L^2)	一个 Wigner-Seitz 单胞中自旋密度的均方值
T	温度
T_c	居里温度
T_N	Néel 温度
$1/T_1$	弛豫率
U	内能
v	速度
V	体积
W	能带宽度
x	原子分数
Y	原子浓度(%)

z	最近邻原子数
α	热膨胀系数(在长度上)
β	体积热膨胀系数
Γ	Grüneisen 常数
γ	电子比热系数
ε	每个电子的能量
ε_F	Fermi 能
η	分子场系数
Θ_D	Debye 温度
κ	压缩率
μ_s, μ_s	每一个原子的自发磁矩,自发磁矩的幅度
μ_B	Bohr 磁子
ρ	比电阻
ρ_0	剩余电阻
$d\rho/dH$	受迫磁电阻系数
τ	约化温度,T/T_c
χ	磁化率
χ_d	能带极化产生的 Stoner 磁化率
χ_i	起始磁化率
χ_{AC}	交流磁化率
χ_{hf}	高场磁化率
χ_{sw}	自旋波对高场磁化率的贡献
ω	分数体积变化
ω_1	对一个假想顺磁态的计算曲线
ω_m	磁体积改变
ω_s	自发体积磁致伸缩
ω_{obs}	观测的 TE 曲线
$d\omega/dH$	受迫体积磁致伸缩系数
AC	交流
b.c.c	体心立方
CPA	相干势近似
DC	直流
DOS	态密度
emu	电磁单位
f.c.c.	面心立方
f.c.t.	面心四方

LS,HS	低自旋,高自旋
μSR	μ介子自旋共振
RT	室温
SANS	小角中子散射
SDW	自旋密度波
TE	热膨胀
TEC	热膨胀系数

· p. 163 ·

10.1 总　　论

10.1.1 Invar 型合金的定义和特征

1898 年 Guillaume 发现 Fe-Ni 合金的热膨胀系数(TEC)在大约 35at. %Ni 处出现一个尖锐的极小值(见图 10-1)。这种特殊的合金为 f. c. c. 相，但十分接近 f. c. c. 相和 b. c. c. 相的边界，叫做 Invar 合金，因为它的长度不随温度改变。自从这一发现以后，人们进行了大量的研究，涉及这一问题的各个层面。还在这些研究的早期阶段，人们即已注意到 Invar 合金的反常热膨胀与其磁性有着密切的关系。如图 10-2 所表示的那样，热膨胀反常刚好是从居里温度以下开始。比较一下这种行为和一般金属中由非谐晶格振动所引起的热膨胀曲线，我们可以说，这些样品的体积随着自发磁化的发生而膨胀。这种体积膨胀是由自发体积磁致伸缩所引起的，用 ω_s 表示。Invar 合金所具有的自发体积磁致伸缩足够大，以至可以抵消通常由晶格振动所引起的热膨胀。除了 Invar 合金以外，还有许多其他的铁磁(或反铁磁)过渡金属合金和金属间化合物也具有很大的自发体积磁致伸缩，并导致在居里(或 Néel)温度以下的一个宽温度范围内出现一个很小的甚至为负的热膨胀系数。这些材料叫做 Invar 型合金或材料。

· p. 164 ·

除了大的 ω_s 以外，富铁的 f. c. c. Fe-Ni 合金还显示许多其他反常性质，诸如：(1)磁化强度的大的负压力效应 dM/dP，和居里温度的大的负压力效应 dT_c/dP；(2)大的受迫体

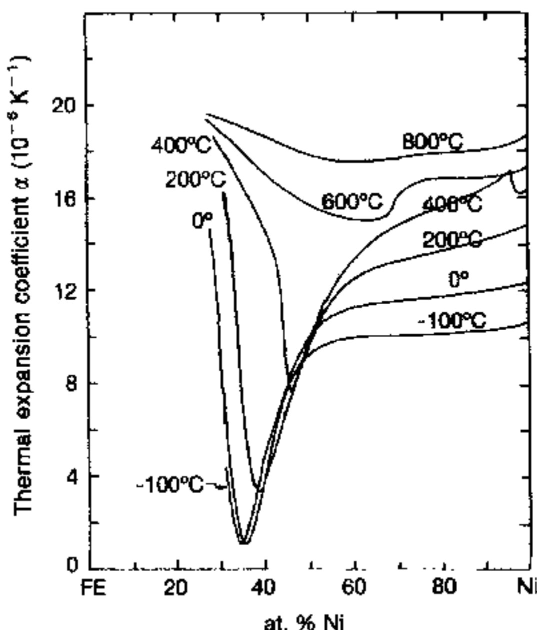


图 10-1　不同温度下 Fe-Ni 合金的热膨胀系数

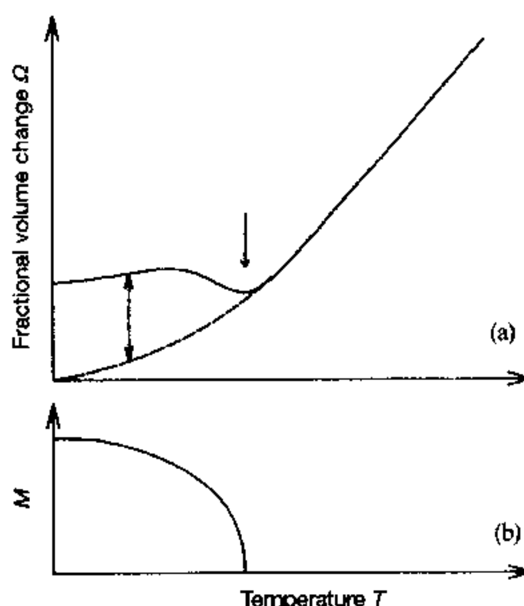


图 10-2　(a)Invar 型热膨胀反常略图。虚线表示假想顺磁态的热膨胀，两条曲线之差对应于自发体积磁致伸缩 ω_s。(b)自发磁化强度的温度关系

积磁致伸缩，$d\omega/dH$；(3)弹性常数的反常温度关系；(4)对于表示自发磁化强度与浓度关系的 Slater-Pauling 曲线的偏离；(5)大的高场磁化率 χ_{hf}，即使在接近 0K；(6)大的剩余电阻 ρ_0，等等。反常行为也在许多微观测量，诸如 Mössbauer 谱、中子散射、光电子发射、μ 介子自旋等中观测到。详细内容将在 10.2 节中叙述。所有这些反常性质总称为“Invar 反常”，或“Invar 效应”，探求这些现象的机理的问题，有时称为“Invar 问题”。在上述反常性质中最前面的二项反常，即大的 $-dM/dP$，$-dT_c/dP$ 和 $d\omega/dH$ 都与 ω_s 热力学相关，起因于体积与磁性之间的一种强耦合。这些反常称为“磁体积效应”，通常几乎在所有铁磁性 Invar 型合金中都可能观测到。但是，应该注意，某些其他反常不见得都可以在其他 Invar 型合金中观测到。例如，与 Slater-Pauling 曲线的偏离在 Fe-Pt 系统中就观测不到，Fe-Pt 系统是另一种典型的 Invar 型合金。这些复杂的情形导致在进行 Invar 型合金和 Invar 问题(或 Invar 效应)的定义时出现某些混乱。我们相信，Invar 型合金的基本特征是大的 ω_s（而不是其他的反常，如对 Slater-Pauling 曲线的偏离），解释“Invar 问题”的任何一个模型都应该对大的自发体积磁致伸缩的机理作出回答。

有关典型 Invar 合金 $Fe_{65}Ni_{35}$ 以及有序和无序 $Fe_{72}Pt_{28}$ 合金的物理性质的数据列于表 10-1。

表 10-1 典型 Invar 合金的物理性质

		$Fe_{65}Ni_{35}$	$Fe_{72}Pt_{28}$	
			Ordered	Disordered
a	(Å)	3.595[a]	3.750[b]	3.749[b]
d	(g/cm^3)	8.1	11.93	11.95
T_C	(K)	505(34.7Ni)[c]	505[d]	371[d]
M	(emu/cm^3)	1110(34.7Ni)[c]	1240[d]	1107[d]
	[4.2K]	1410[e]	1475[d]	1472[d]
μ_s	(μ_B/atom)			
	[4.2K]	1.77[d]	2.15[d]	2.13[d]
χ_{hf}	($10^{-4}emu/cm^3$)			
	[4.2K]	1.8[f]	0.33[g]	0.27[g]
			(at 10 T)	
α	(10^{-6}/K)	<2	4[h]	−8[h]
$\omega_s(0)$	(10^{-3})	18[i]	14.4[h]	−15.8[h]
$\frac{d\omega}{dH}$	(10^{-10}/Oe)*	130[j]	50[h]	110[h]
	[4.2K]	72[j]	13[h]	9[h]
$\frac{1}{M}\frac{dM}{dP}$	(10^{-12}/Pa)*	−100(36Ni)[k]		
	[4.2K]	−80(33.6Ni)[l]		
$\frac{dT_c}{dP}$	(K/GPa)	−36(36Ni)[m]	−30[n]	
Elastic constants(GPa)				
E		145[o]		118[p]
G		59[o]		456[p]

续表 10-1

		$Fe_{65}Ni_{35}$	$Fe_{72}Pt_{28}$ Ordered	$Fe_{72}Pt_{28}$ Disordered
B		106[o]		102[p]
C_L		217.5[q]	192[r]	
C_{44}		104.2[q]	86.2[r]	
C'		22.3	16.9[r]	
ρ	($10^{-6}\Omega$cm)	80[s]	65[t]	85[t]
ρ_0	[4.2K]	35(36Ni)[u]	12[t]	21[t]
γ	(mJ/K^2mol)	11.28[v]	9.5[w]	7.5[w]
H_M	(^{57}Fe)(kOe)**[4.2K]	341(main peak)[v]	340[w]	360[w]
		319(average)[x]		
D	(meV Å^2)	142[y]	80[y]	

Data are for room temperature except when indicated.

[a] Pearson, 1958; [b] Sumiyama et al., 1976b; [c] Crangle and Hallam, 1963; [d] Sumiyama et al., 1978; [e] Cochrane and Graham, 1970; [f] Pauthenet et al., 1983; [g] Yamada et al., 1983; [h] Sumiyama et al., 1979; [i] Hayase et al., 1973; [j] Matsumoto et al., 1969; [k] Kouvel and Wilson, 1961; [l] Ono et al., 1990; [m] Leger et al., 1972; [n] Wayne and Bartel, 1968; [o] Hausch and Warlimont, 1972; [p] Hausch, 1974b; [q] Hausch and Warlimont, 1973; [r] Hausch, 1974a; [s] Shirakawa, 1939; [t] Shiga, unpublished date; [u] Cadeville and Loegel, 1973; [v] Caudron et al., 1974; [w] Sumiyama et al, 1976a; [x] Rechenberg, 1990; [y] Ishikawa et al., 1979.

* 10^{-10} Oe^{-1} = 1.26×10^{-12} A^{-1}m; ** 1 kOe = 79 577.5A m^{-1}.

10.1.2 Invar 型合金的种类

到目前为止，已经发现相当数量的合金系统和金属间化合物显示大的自发体积磁致伸缩。这些合金系统和金属间化合物可以分为以下几类：

(1)富铁的铁磁性 f.c.c.铁合金：

(i)二元合金：Fe-Ni(36wt.%Ni：经典 Invar)，Fe-Pt，Fe_3Pt(具有原子有序结构的 Invar 合金)，Fe-Pd。

(ii)主要用于基础研究的三元合金：Fe-Ni-Mn，Fe-Ni-Cr。

(iii)已开发实际应用的三元合金：Fe-Ni-Co(超 Invar)，Fe-Co-Cr(不锈 Invar)。

(2)铁磁性金属间化合物：

(i)铁基金属间化合物：(Zr-Nb)Fe_2，R_2Fe_{17}，$R_2Fe_{14}B$。

(ii)钴基金属间化合物：RCo_2。

(iii)锰基金属间化合物：MnB，MnSb，MnAs，MnSi，RMn_2。

(3)非磁性(反铁磁性)合金和金属间化合物：

(i)Cr 基 b.c.c.合金：Cr-Fe，Cr-Mn，Cr-Co，Cr-Fe-Mn，Cr-Co-Mn。

(ii)Mn 基合金和金属间化合物：MnGe，MnPd，YMn_2。

(4)非晶态铁磁合金：

(i)Fe-B，Fe-Zr。

或者是为了解决 Invar 问题，或者为了实际应用，已对属于第一类的合金进行了最广

泛的研究。我们认为这类合金最合适称作 Invar 型合金，虽然许多作者已对其他伴随着磁有序而出现明显热膨胀反常的系统使用了 Invar 型合金一词。在本文中我们把第一类合金叫做经典 Invar。

· p. 165 ·

· p. 166 ·

10.1.3 Invar 合金的应用和实用 Invar 合金

众所周知，Invar 合金原本是为了得到一种用作米制标准量度的材料而发展起来的。后来，Invar 合金广泛用作精密仪器的材料。在电子器件中也有应用，如用于彩色电视机的阴极射线管的遮光板，微波和激光仪器的谐振腔等。Invar 合金加上另一种正常金属所做成的各种类型的双金属也应用得很普遍。除了这些尺寸相当小的器件外，Invar 合金还用作结构组元，例如用在 LNG（液化天然气）容器和长距离功率电缆的芯线中。

在实际应用方面，也对许多合金系统进行了研究，以期改善其物理、机械和化学性质。在表 10-2 中列出了几种普遍应用的典型 Invar 合金的物理性质和机械性质。为了得到比较小的热膨胀，以日本的研究组为主对许多三元和赝三元合金系统进行了研究。其中，三元合金 Fe-32wt. %Ni-4wt. %Co 的室温热膨胀系数（TEC）几乎为零（小于 10^{-7}），被称为“超 Invar”，已获得实际应用。Fe-54wt. %Co-9.5wt. %Cr（不锈 Invar），也具有非常小的 TEC，并且抗化学腐蚀能力强。Fe-Pt Invar 在室温下显示出一个很大的负 TEC，但由于其成本太高，只在非常有限的情况下应用。

为了改善 Invar 合金的机械强度，研究了杂质、热处理和机械处理对合金的影响。两类高强度 Invar 已获得商业上应用。一类是加工硬化型合金，如 Fe-Ni-Mo-C（Yokota 等，1982）；另一类是脱溶硬化型合金，如 Fe-Ni-Co-Ti。最大的抗张强度是在适当的热处理之后得到的，因为热处理过程产生了 Ti 化合物的精细脱溶物（Yahagi 等，1980）。

· p. 167 ·

至此所描述的所有经典 Invar 合金在室温下都是铁磁的，由于磁致伸缩的原因，它们的线度对于磁场是非常敏感的。这给某些实际应用如遮光板带来一定的困难和不方便。因此希望有非磁性 Invar 型合金。为此目的，对反铁磁的 Cr 基合金进行了最广泛的研究。已经发现 Cr-Fe-Mn 合金具有几乎为零的 TEC（Fukamichi 和 Saito，1972）。但是这些合金还没有得到商业上的应用，因为它们的可加工性差。

表 10-2　实用 Invar 合金的热膨胀系数 α 和机械性质

	Composition (wt. %)	x at RT (10^{-6}/K)	Vickers hardness	Tensile stress (kg/mm^2)
Invar	Fe-36Ni	<2	150—200	50－75
Super Invar[a]	Fe-32Ni-4Co	<0.5	150—200	50—80
Stainless Invar[b]	Fe-54Co-9Cr	<0.5		
High Strength Invar	Fe-Ni-Mo-C[c]	<4		125
	Fe-Ni-Co-Ti[d]	<4	300—400	110—140

[a] Masumoto, 1931; [b] Masumoto, 1934; [c] Yokota et al., 1982; [d] Yahagi et al., 1980.

大多数 Invar 合金的弹性系数都呈现出反常的温度关系。Fe-36wt. %Ni-12wt. %Cr 合金(即 Elinvar)的弹性模量的温度系数为 0。该合金已在实际中应用,虽然它在手表中的应用已几乎被石英振荡器所代替。

10.1.4 本文综述的范围

在这一章里,我们并不打算给出每一种实际应用的 Invar 型合金的全部数据,这些数据可以在其他参考文献中找到(例如,Saito,1978;McCain 和 Maringer,1965)。我们只想给出一些基本概念,并基于磁学的现代理论和金属的电子结构来理解 Invar 反常的物理机制。为了这个目的,在 10.2 节中将有选择地介绍几种典型的经典 Invar 合金如 Fe-Ni,Fe-Pt,Fe-Ni-Mn 的实验数据。其他 Invar 型合金和化合物的磁体积效应,主要是热膨胀的数据将在 10.3 节中介绍。在 10.4 节中我们将在巡游电子磁性理论的基础上讨论大 ω_s 和其他 Invar 效应的机制,并对至今所提出的各种理解 Invar 问题的模型进行评述。

Invar 问题涉及广泛的知识,人们还在不断努力加深对它的理解。下面我们列出几篇综述性文章,在这些文章中各位作者都写出了自己的观点:Nakamura(1976,综述),Chikazumi(1979,低自旋高自旋模型),wohlfarth(1979,弱巡游铁磁性),Williams 等人(1983,能带理论),Menshikov(1989,局域磁矩模型),Wasserman(1990,包括数据和模型;1991,磁矩-体积不稳定性)。

· p.168 ·

10.2 经典 Invar 合金的磁性和其他物理性质

10.2.1 相图和磁性

10.2.1.1 Fe-Ni 合金

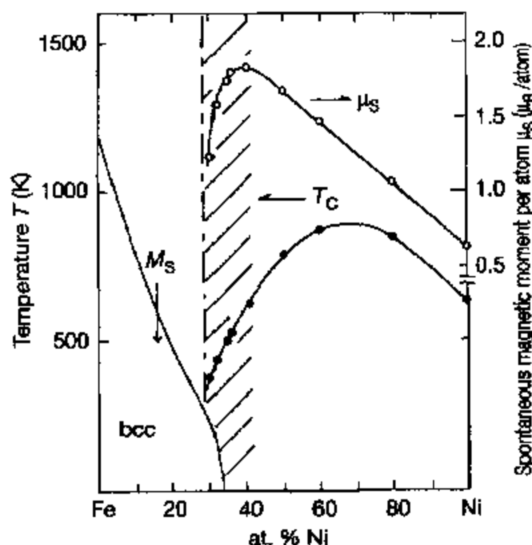


图 10-3 Fe-Ni 系统的相图和自发磁矩:(•)居里温度;(◦)自发原子磁矩(Crangle 和 Hallam,1963)。M_s 表示马氏体开始的温度。划影线的区域指出 Invar 范围

Fe-Ni 系统的相图和自发磁矩 μ_s 示于图 10-3。划影线的区域指出 Invar 反常出现的浓度范围。应该指出,Invar 区域为 f.c.c. 相,但快到 f.c.c.-b.c.c. 的相界。已经知道,f.c.c 向 b.c.c. 的转变是马氏体转变,不可能被快淬所抑制。在 4.2Kf.c.c. 相的临界浓度为大约 34at. %Ni,在这个浓度上可以最清楚地观察到 Invar 反常。有人报道,通过做成超细颗粒,在 4.2Kf.c.c. 结构可以保持到 Ni 浓度低到 24at. %Ni(Asano,1969)。某些作者(Tino 和 Maeda,1968)提出,在 Invar 范围存在一个预马氏体状态,正是这种预马氏体状态导致了 Invar 反常,但是没有足够的直接证明支持这种说法。已经提出了几种冶金学的证明来论证富铁的 Fe-Ni 系统的真正平衡

态。一些作者提出存在着 Fe_3Ni 型有序结构(例如,Kachi 等,1962;Hausch 和 Warlimont,1921)。另一些作者假定像辐照样品或在铁陨石中那样存在一种相分离趋势(例如,Franco 和 Rechenberg,1985),但是,这种趋势在常规热处理过程中制备的大块样品中并没有清楚地观察到。总之,我们应该指出,磁性和其他性质与浓度(因此,与样品的均匀性)有着灵敏的关系。

在 60at.%Fe 以上,μ_s 随着 Fe 含量的增加而减小,并且偏离 Slater-Pauling 曲线。这种偏离连同 10.4.2 节中所讨论的其他 Invar 反常的机制是引起争论的问题之一。

自发磁化强度的温度关系示于图 10-4,图中采用了约化坐标。虚线表示自旋量子数 $S=1$的 Brillouin 函数。实验曲线位于布里渊函数以下。随着 Fe 含量的增加这种趋势变得更加明显(Crangle 和 Hallam,1963)。低温下磁化强度的温度关系 $M(T)$的函数形成也存在着一些争论。一些作者提出 $M(T)$在低温下遵循 $T^{3/2}$律,虽然其陡度远大于基于由中子散射实验所决定的磁振子劲度系数所计算出来的数值(Ishikawa 等,1979)。Nakai(1983)提出一个 T^2 项,同时为了拟合 $M(T)$曲线,还需要加上一个 $T^{3/2}$项。已经证明,磁化强度随温度升高而引起的减小,比从磁振子激发(见图 10-5)所期待的要快得多。前一个研究小组认为某些隐藏的未知激发可能是引起磁化强度附加减小的原因。另一方面,后一位作者则指出,在自发磁化强度由热能引起的减小中,Stoner 型单粒子激发起着重要的作用。

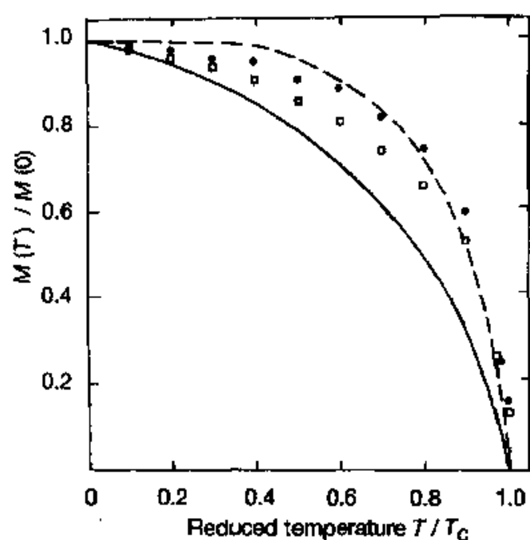


图 10-4 自发磁化强度的温度关系:(——) $Fe_{65}Ni_{35}$(Crangle 和 Hallam,1963);(□)有序的 $Fe_{72}Pt_{28}$;(●)无序的 $Fe_{72}Pt_{28}$。采用约化坐标(Sumiyama,1976a)。虚线表示 $S=1$ 的 Brillouin 函数

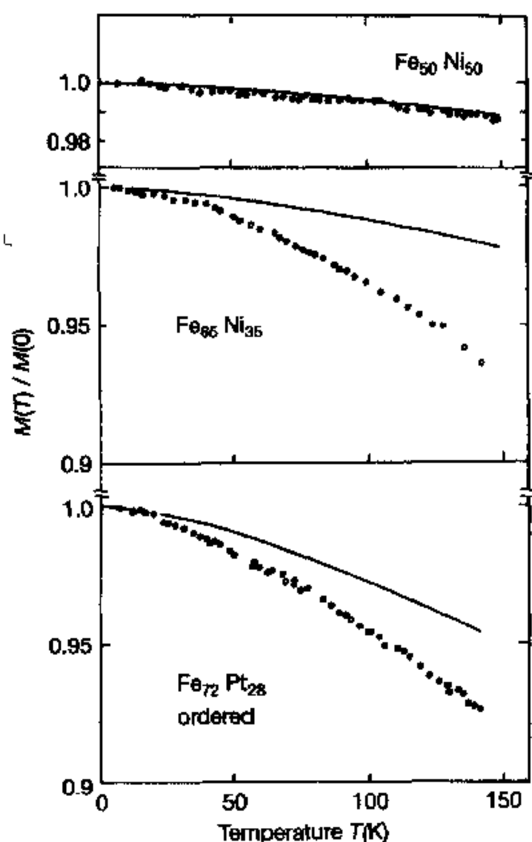


图 10-5 $Fe_{50}Ni_{50}$,$Fe_{65}Ni_{35}$和 $Fe_{72}Pt_{28}$合金低温下自发磁化强度的温度关系。实线表示基于磁振子激发(Ishikawa 等,1979)所计算的热退磁

• p. 169 •

图 10-6 表示高场磁化率 χ_{hf}与浓度的关系，它表示磁等温线在 4.2K 达到技术饱和后的陡度。这些合金在 4.2K 下的 χ_{hf}和通常的铁磁金属如 Fe($\chi_{hf}=3.5\times10^{-5}$emucm^{-3})相比要大得多。在这个温度下的大的 χ_{hf}值也是 Fe-Ni Invar 的一个特点。$Fe_{65}Ni_{35}$合金的 χ_{hf}与温度的关系示于图 10-7。正如从图中所看到的那样，在大约 20K 以下，χ_{hf}随着温度的降低而迅速减小。Yamada 等人(1980)报道，在这个温度以下磁化曲线存在某种不可逆性。他们把这种反常归结为发生了部分反铁磁自旋有序。

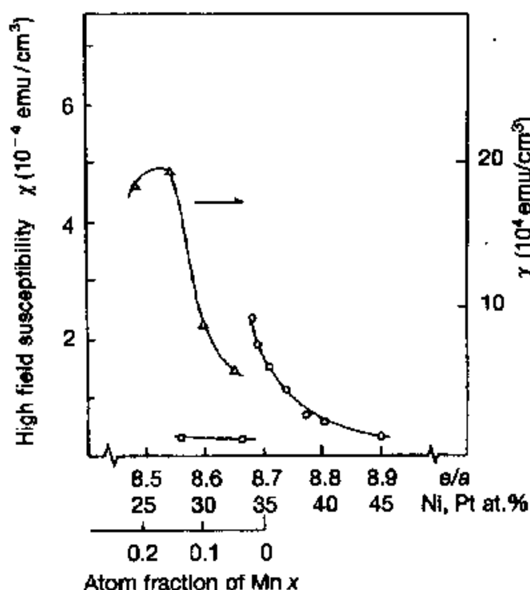


图 10-6 4.2K 高场磁化率 χ_{hf}与浓度的关系：(○)Fe-Ni(Yamada 等，1983)；(□)无序的 Fe-Pt(Yamada 等，1983)；(△)$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$(Wada 等，1985)

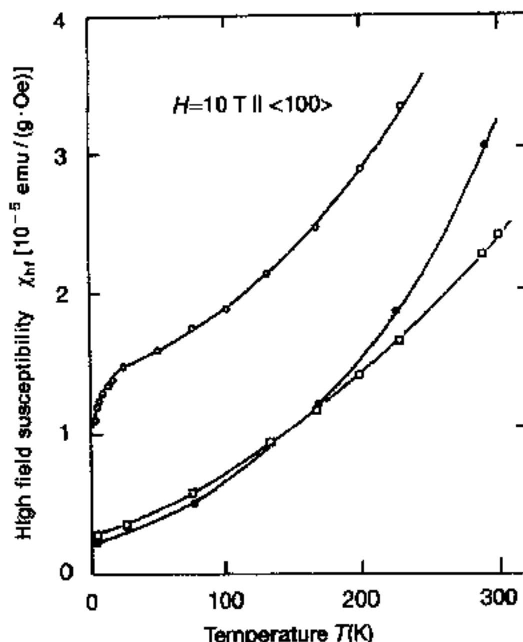


图 10-7 在 10T 的磁场中高场磁化率与温度的关系：(○)$Fe_{63}Ni_{37}$；(●)无序的 $Fe_{72}Pt_{28}$；(□)有序的 $Fe_{72}Pt_{28}$(Yamada 等，1983)

• p. 170 •

Miyazaki 等人(1986)曾经报道，在非常低的磁场下所测量的起始磁化率 χ_i在低温下迅速减小，如图 10-8 所示。χ_i的这种反常减小在低场极限下和大约 40K 的相同温度已在 AC 和 DC 两种场的测量结果中看到。这个温度与 χ_{hf}发生反常减小的温度相比要高出许多。因此，这两种反常的机理可能是不相同的。有人指出，χ_i的减小是由于畴壁运动受到阻碍所引起的(Miyazaki 等，1986；Rancourt 等，1989，1990)。

低温下的反常行为也在许多其他性质，诸如在 $d\omega/dH$、受迫磁致电阻和纵向超声声速等中反映出来。这些现象将在有关章节中叙述。低温反常的机制将在 10.4.4.3 节中讨论。

• p. 171 •

10.2.1.2 Fe-Pt 合金

Fe-Pt 系统的相图和 μ_s 示于图 10-9。这个系统具有三种类型的有序结构：Fe_3Pt，FePt 和 $FePt_3$。其中，Fe_3Pt 显示 Invar 型热膨胀(TE)反常。显示 Invar 反常的无序 f.c.c. 合金

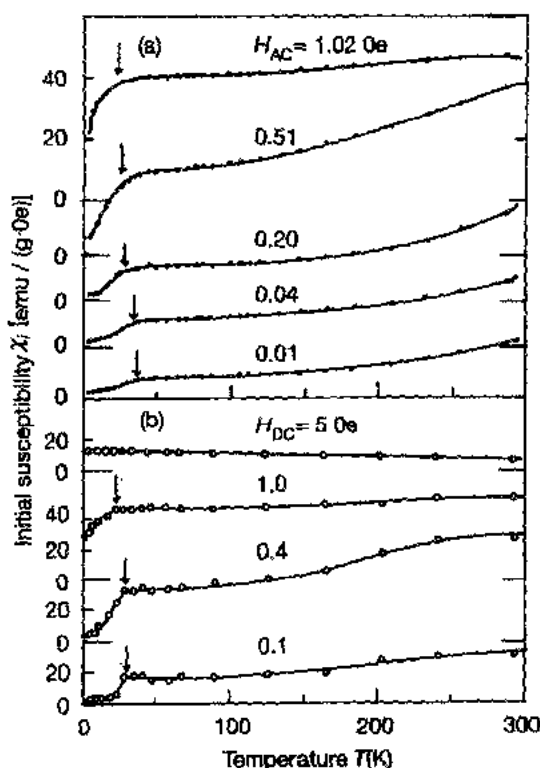


图 10-8　在非常弱的磁场中$Fe_{65}Ni_{35}$合金的磁化率与温度的关系：(a)140Hz 的 AC 磁化率；(b) DC 磁化率(Miyazaki 等，1986)。箭头指出拐点

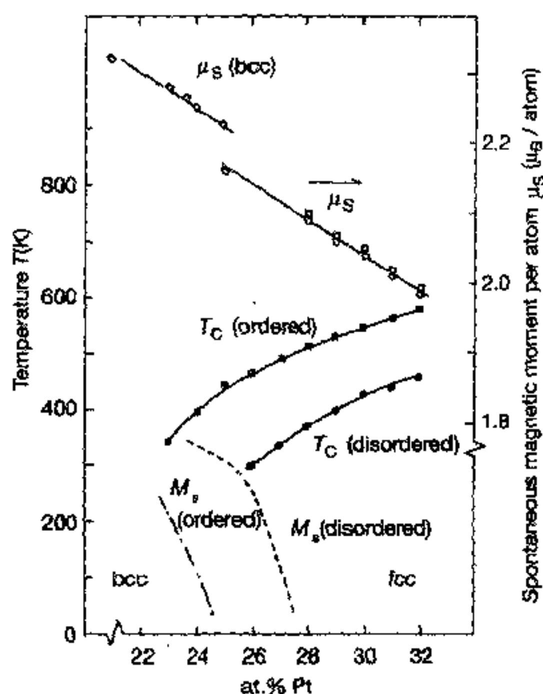


图 10-9　Fe-Pt 系统的相图和自发磁矩：无序态(●)和有序态(■)的居里温度，无序合金(○)和有序合金(□)的自发磁矩(Sumiyama 等，1978)。虚线和点划线指出马氏体开始的温度(Sumiyama 等，1983b)

可以通过在有序-无序转变温度以上的高温快淬获得。为了获得一个好的有序态，需要一个较长的退火时间。有人报道，在 600℃退火 168 小时，得到的有序参数 S 为 0.9(Ling 和 Owen，1983)。在有序态和无序态之间观测到了许多差别。从冶金学方面看，无序合金的马氏体转变温度比有序合金要高一些(如，Berkowitz 等，1957；参见图 10-10)。由于 b.c.c. 结构和 f.c.c. 结构之间的体积差很小，在有序合金中可观测到一个可逆的热弹性马氏体转变(Dunne 和 Wayman，1973)。

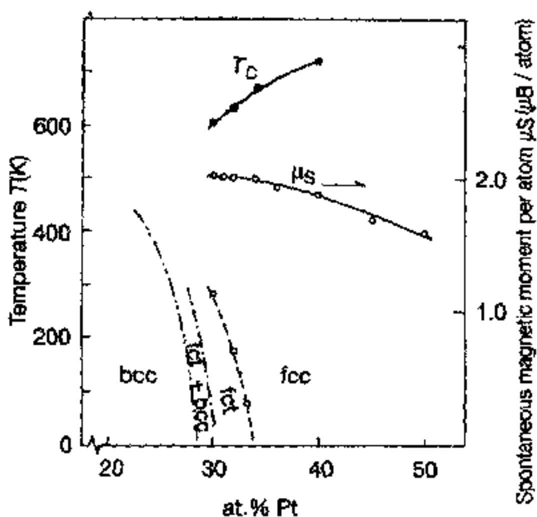


图 10-10　Fe-Pd 系统的相图和自发磁矩：(●)居里温度；(○)自发磁矩。f.c.c.，f.c.t. 和 b.c.c. 相之间的相界也示于图中(Matsui 和 Adachi，1989)

无序合金的居里温度比有序合金低约 150K。由于居里温度降低，在 Invar 区域已接近室温，所以，室温磁化强度随铁含量增加而减小，如在 Fe-Ni 系统中所见到的那样。但是 4.2K 的自发磁化强度随着铁含量增大而线性增加，且观测不到与 Slater-Pauling 曲线的偏离。这种行为不同于 Fe-Ni 系统。自发磁化强度的这种温度关系曾用约化坐标示于图

10-4。与 Fe-Ni 系统不同，$Fe_{72}Pt_{28}$的实验曲线与 $S=1$ 的 Brillouin 函数没有多大差别。应当指出的是无序合金的实验曲线与有序合金相比更向外凸一些。在低温下磁化强度随温度增加而引起的减小比起从自旋波激发所预期的要快得多。同样的行为也可以在 Fe-Ni 系统中见到，如图 10-5 中所看到的那样。

在关于 Fe-Pt Invar 合金的 χ_{hf}的较早期报道中曾提到 χ_{hf}的数值很大，可以和 Fe-Ni 合金相比(Caporaletti 和 Graham，1980)。后来有人报道，为了避免大磁晶各向异性对 χ_{hf}的影响，测量 χ_{hf}需要一个相当强的磁场(Yamada 等，1983)。图 10-6 表示无序 Fe-Pt 合金的 χ_{hf}的浓度关系，这是在 4.2K 的温度下和大约 10T 的磁场中得到的。图 10-7 将有序和无序合金的 χ_{hf}的温度关系与 Fe-Ni Invar 作了比较。应当指出的是在 4.2K 前面两个合金的 χ_{hf}值比 Fe-Ni 合金的要小得多。有序和无序态之间的差别不大，两个合金的温度关系也与 Fe-Ni 合金相似，但是与 Fe-Ni 系统不同，χ_{hf}-T 曲线在低温下的一个迅速降低在 Fe-Pt 合金中并没有观测到，并且在 Fe-Pt 合金上 4.2K 的高场磁化强度的测量过程中，没有观测到不可逆效应，而这种不可逆效应在 Fe-Ni Invar 中在 20K 以下已被清楚地检测出来。
• p.172 •

10.2.1.3　Fe-Pd 合金

Fe-Pd 系统的相图和 μ_s 示于图 10-10。在富铁区，f.c.c. 晶格在低温下发生畸变而变成一种面心四方结构。居里温度随铁含量的增加而减小(如同在 Fe-Ni 系统和 Fe-Pt 系统中那样)。4.2K 的 μ_s 值随铁含量的增加而增加，且观测不到与 Slater-Pauling 曲线的明显偏离，虽然 μ_s 值在 f.c.t. 相略有增加。

10.2.1.4　Fe-Ni-Mn 合金

Fe-Ni 系统的大部分 Invar 反常在 f.c.c. 相会随着铁含量的增加而变得更加明显。f.c.c. 相在达到 65at.%Fe 之前都是稳定的。了解在更富铁区域的 Invar 反常将如何变化是有趣的，因为在更富铁区域铁磁性可能消失。除了增加铁含量以外，对于用 Mn 替代 Ni，从而减小平均电子浓度(e/a 比)所产生的影响也进行了研究。其中，对 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$系统研究得最为广泛。这个三元系在 e/a 的值从 7.65 至 8.7 的整个浓度范围内具有稳定的 f.c.c. 相(Shiga，1967)。磁相图示于图 10-11。居里温度随 x 增加而减小，在大约 $x=0.26$处达到 0K。当 $x>0.4$ 时，该合金变成反铁磁的，相应的 Néel 温度示于图中。在过渡区域可观测到自旋玻璃行为，这将在后面叙述。在图 10-12 中几个系统的 μ_s 都表示为电子浓度 e/a 的函数。高场磁化率 χ_{hf}作为 e/a 的函数已示于图 10-6 中。可以看到，χ_{hf}随 x 的增加而增加，并且在大约 $x=0.2$ 处达到极大值。

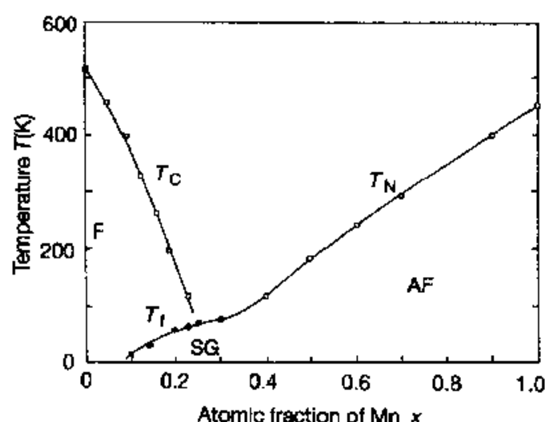


图 10-11　$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$合金的磁相图。F，AF 和 SG 分别表示铁磁的、反铁磁的和自旋玻璃(Shiga 等，1985)

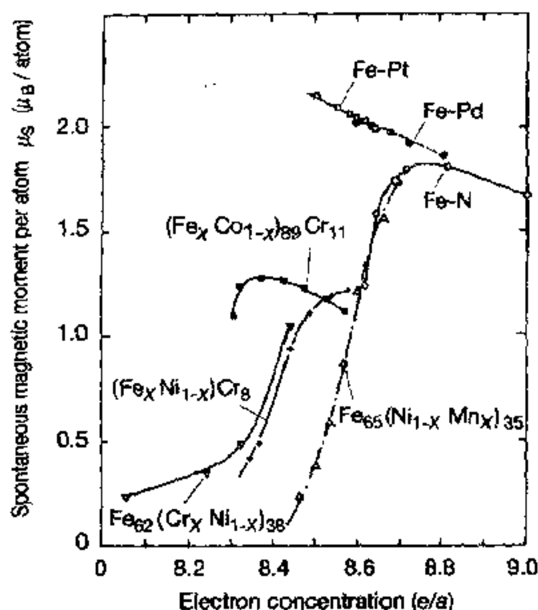


图 10-12 几个合金系统的自发磁矩与电子浓度的关系：Fe-Ni 系统(Crangle 和 Hallam,1963)；Fe-Pt 系统(Sumiyama 等,1978)；Fe-Pd 系统(Matsui 和 Adachi,1989)；$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$(Shiga,1967)，其他系统(Chikazumi 等,1968)

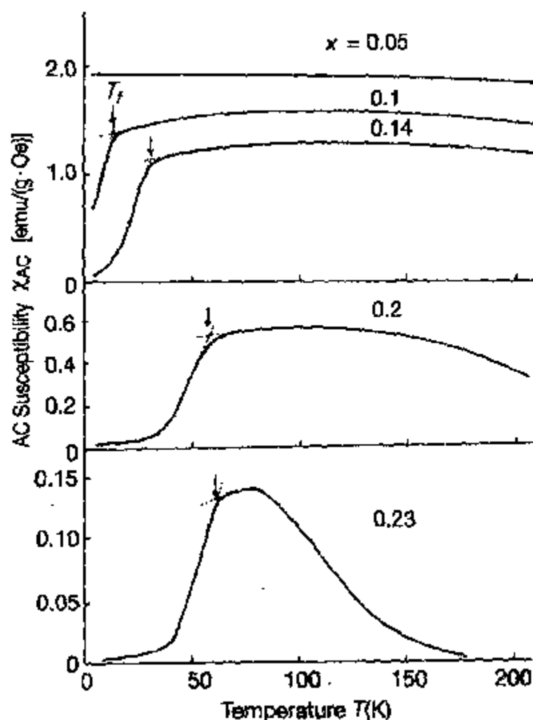


图 10-13 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$的交流磁化率的温度关系。箭头指示自旋玻璃温度(Shiga 等,1985)

• p. 173 •

在弱场下测得的 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$的交流磁化率 χ_{AC}的温度关系示于图 10-13。可以看出，对于 $0.1 \leqslant x \leqslant 0.2$ 的样品来说，在低温下 χ_{AC}迅速降低；对于 $0.2 < x < 0.3$ 的样品来说，χ_{AC}具有极大值。注意到 χ-T 曲线对磁场很强的依赖关系和在 $0.1 \leqslant x < 0.3$ 范围中的样品的中子衍射中磁 Bragg 峰的消失(Mokhov 等,1977)，在这个浓度范围内很像发生了自旋玻璃凝固。在图 10-11 中所给出的凝固温度定义为 χ_{AC}-T 曲线的拐点。另一方面，对于 $\chi \geqslant 0.4$ 的样品，χ-T 曲线与外加磁场无关，且出现磁 Bragg 峰，这说明 $x \geqslant 0.4$ 的系统变成了反铁磁的(Mokhov 等,1977)。

10.2.1.5 其他三元合金

研究了用第三元部分替代 Fe-Ni 和 Fe-Pt Invar 合金中两个组元之一而形成的三元合金，如 Fe-Ni-Cr，Fe-Ni-V，Fe-Pt-Re(Chikazumi 等，1968)；Fe-Ni-Pt(Kussmann 和 Jessen，1958)；Fe-Ni-Pd(Zatoplyayev 和 Menshikov，1990)；Fe-Pt-Ir(Shiga 等，1972)等系统中的替代效应。μ_s 的浓度关系汇总在图 10-12 中。

10.2.2 磁体积效应

10.2.2.1 磁体积效应的定义和热力学关系

Invar 型合金的基本特征是自发体积磁致伸缩 ω_s 所导致的 TE 反常，这一点我们已

经在 10.1.1 节中作了说明，并且示意于图 10-2 中。但是 ω_s 这个量本身不能直接测量，它定义为观测的 TE 曲线 ω_{obs} 和由假想的顺磁态计算的曲线 ω_1 之差。后一个量是根据非谐晶格振动确定的，并且通常是从居里点 T_c 以上的顺磁相外推，同时利用 Grüneisen 关系和比热的 Debye 理论计算出来的。根据 Grüneisen 关系，我们可以写出

$$\beta(T) = \frac{\Gamma C(T)}{BV} \tag{10-1}$$

式中，β 是体积 TE 系数，Γ 是 Grüneisen 常数，$C(T)$ 是比热，B 是体积弹性模量，V 是克分子体积。积分方程(10-1)得到

$$\omega_1(T) = \frac{\Gamma}{BV\int_0^T C(T)\mathrm{d}T} = \frac{\Gamma U_D(T)}{BV} \tag{10-2}$$

式中，$\omega(T)=[V(T)-V(0)]/V(0)$ 是体积 TE，$U_D(T)$ 是 Debye 晶格的内能，它可以写成

$$U_D(T) = 9Nk_BT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3}{\exp x - 1}\mathrm{d}x \tag{10-3}$$

实际上，$\Gamma/(BV)$ 是通过拟合在远高于居里温度所观测的热膨胀曲线而确定的。Debye 温度 Θ_D 可以从低温比热数据得到。ω_1 也可以从一个除磁性外其他物理性质都相同的参考顺磁材料来计算。但是，这种方法只适合于非常有限的几种情况。因此，应该指出，ω_s 的大小与计算方法有关，因而是一个带有某些任意性的量。

• p. 174 •

另一个重要的磁体积效应是受迫体积磁致伸缩 $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H$。加上一个磁场，铁磁材料就会在平行和垂直于外加磁场的两个方向上产生形变。在技术磁化阶段，这种形变来源于各向异性磁致伸缩，它是由磁畴的重新排布或者磁矩的转动所引起的。所有这些形变并不总是伴随着一个体积的改变。在达到技术饱和磁化以后，由强磁场引起的内禀磁化强度的增加导致线度的变化，主要反映在体积的变化。应当指出，这种变化不是严格地各向同性的。因此，为了得到受迫体积磁致伸缩，应当分别测试纵向和横向磁致伸缩：

$$h'_{\parallel} = \frac{d(\Delta l/l)_{\parallel}}{\mathrm{d}H} \text{ 和 } h'_{\perp} = \frac{d(\Delta l/l)_{\perp}}{\mathrm{d}H}$$

然后，由 $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H=h'_{\parallel}+2h'_{\perp}$ 给出 $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H$。

根据 Landau 的相变理论，一个铁磁材料的自由能可以写成

$$\begin{aligned} F(\boldsymbol{M},T,\omega) &= A(T,\omega)\boldsymbol{M}^2 + B\boldsymbol{M}^4 + [1/(2\kappa)]\omega^2 \\ &= A(T,0)\boldsymbol{M}^2 + B\boldsymbol{M}^4 + C\omega\boldsymbol{M}^2 + [1(2\kappa)]\omega^2 \end{aligned} \tag{10-4}$$

式中，$\boldsymbol{M}$ 是磁化强度，ω 是分数体积变化，C 是磁体积耦合常数，它由 $\mathrm{d}A/\mathrm{d}\omega$ 和压缩率 κ 给出。平衡体积由 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}\omega=0$ 给出，于是得到

$$\omega_s = \kappa C\boldsymbol{M}_s^2 \tag{10-5}$$

因此，大的耦合常数和自发磁化强度的数值导致 Invar 型 TE 反常。

其他的磁体积效应都和这个耦合常数有关。微分方程(10-5)得到受迫体积磁致伸缩

$$\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H = 2\kappa C\chi_{hf}M \tag{10-6}$$

从自由能的 Maxwell 关系可以得到压力对磁化强度的影响

$$\mathrm{d}M/\mathrm{d}P = -\,\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H \tag{10-7}$$

因此，为了要得到这两个等价量的大的数值，需要有大的 χ_{hf}和大的耦合常数。

在方程(10-4)中 M^2 项的系数可以写成

$$A(T,\omega)=A_0[T_C(0)-T]+C\omega$$
$$=A_0[T_C(0)+\frac{C\omega}{A_0}-T] \quad (10\text{-}8)$$

式中，$T_C(0)$是 $P=\omega=0$ 的居里温度。注意，居里温度是由 $A(T)=0$ 给出的。T_C 的体积关系由

$$T_C(\omega)=T_C(0)+(C/A_0)\omega \quad (10\text{-}9)$$

给出。于是，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}T_C}{\mathrm{d}P}=\frac{\mathrm{d}T_C}{\mathrm{d}\omega}\cdot\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}P}=-\frac{C}{A_0} \quad (10\text{-}10)$$

• p. 175 •

因此，一个大的耦合常数还会对居里温度产生一个很大的负压力效应。

但是，应该指出的是，方程(10-4)没有考虑自旋涨落的影响，而在金属的铁磁体如 Invar 型合金中这些自旋涨落是很重要的。作为一个结果，以方程(10-4)为基础从不同类型的磁体积效应所计算出来的耦合常数并不总是相同的。在前面的理论中被忽略的自旋涨落对磁体积效应的影响将在 10.4.2.2 节中讨论。

已经确定，在 3d 过渡金属合金中晶格常数的浓度关系 $a(x)$和磁矩之间存在一个密切关系(Shiga，1973)，这个关系可以写成

$$a(x)=a_A(1-x)+a_Bx+C^*\langle|\boldsymbol{m}|\rangle \quad (10\text{-}11)$$

这个关系可以看作是另一类磁体积效应。在这个方程中，前面二项相当于非磁性合金的 Vegard 律，$\langle|\boldsymbol{m}|\rangle$表示局域磁矩的平均大小，它在居里点以上保持有限。因此，分析高温下的晶格常数，我们可以计算 T_c 以上的局域磁矩的大小(Shiga，1973)。

10.2.2.2 热膨胀和自发体积磁致伸缩

图 10-1 表示 Fe-Ni 合金在各种温度下的 TE 系数 α。室温下在 35at.%Ni 附近 α 显示一个很尖锐的极小值。TE 曲线示于图 10-14；居里温度由箭头指出。很显然，Invar 合金的 TE 反常是由于自发体积磁致伸缩 ω_s 所引起的。0K 的 ω_s 的浓度关系示于图 10-15。虽然由于计算方法存在着某些任意性，数据有些分散，但是，可以看出，$\omega_s(0)$在 35at.%Ni 附近显示一个极大值。

从 Grüneisen 关系可以期待，在低温下正常金属的 α 值正比于 T^3。但是，Fe-Ni Invar 合金却有一个很大的负的 α 值，并且其值在低温下与温度呈线性关系，如图 10-16 所示，这表明存在一个很大的对于热膨胀的电的或磁的贡献。

图 10-17 表示 f.c.c. Fe-Ni 合金在各种不同温度下的晶格常数。0K 的 $a(x)$值可以非常好地用方程(10-9)拟合，其中在计算$\langle|\boldsymbol{m}|\rangle$时应用了 0K 的 μ_s。应当注意的是，在 T_c 以上的高温下当 Ni 浓度大于 50%时，$a(x)$的值偏离线性关系。这种向下的偏离清楚地表明一个磁性项的减小，也就是在 Invar 区随着温度升高而引起的局域磁矩值的减小。

• p. 176 •

图 10-18 表示处于有序态和无序态的 Fe-Pt 合金的 TE 曲线。在居里点以下靠近居

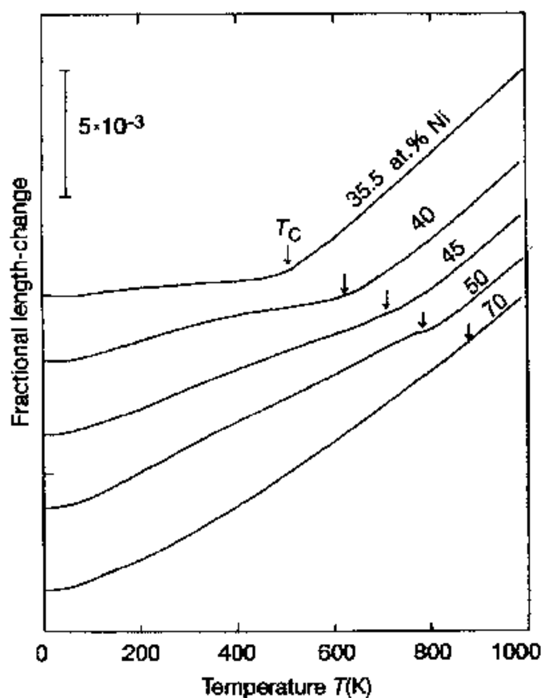


图 10-14　Fe-Ni 合金的热膨胀曲线 (Hayase 等,1973)

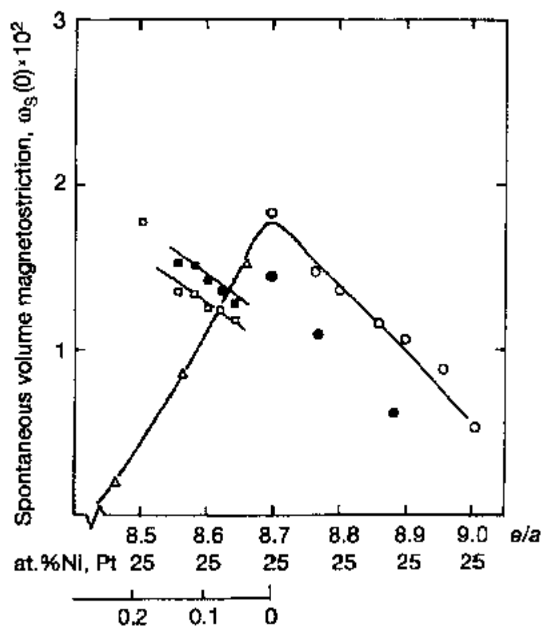


图 10-15　0K 的自发体积磁致伸缩的浓度关系 $\omega_s(0)$;(○)Fe-Ni(Hayase 等,1973);(●)Fe-Ni (Tanji,1971);(■)无序 Fe-Pt;(□)有序 Fe-Pt (Sumiyama 等,1979);(△)$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ (Hayase 等,1971)

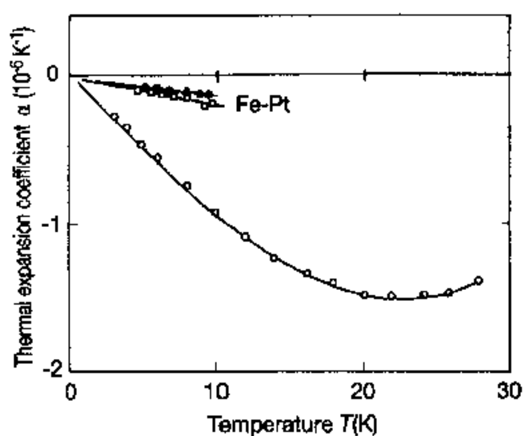


图 10-16　低温下热膨胀系数 α 的温度关系:(○)$Fe_{65}Ni_{35}$(white,1965);(●)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$;(□)有序 $Fe_{72}Pt_{28}$(Muraoka 等,1979)

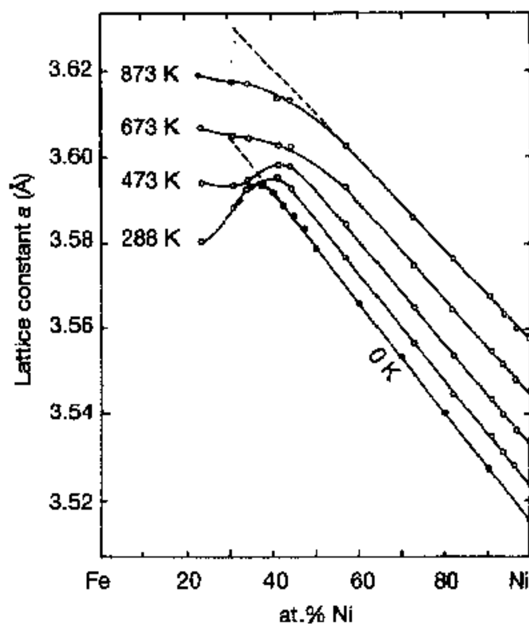


图 10-17　f.c.c. Fe-Ni 合金在不同温度下的晶格常数的浓度关系(参见 Pearson,1958)。0K 的值取自 Hayase 等(1973)

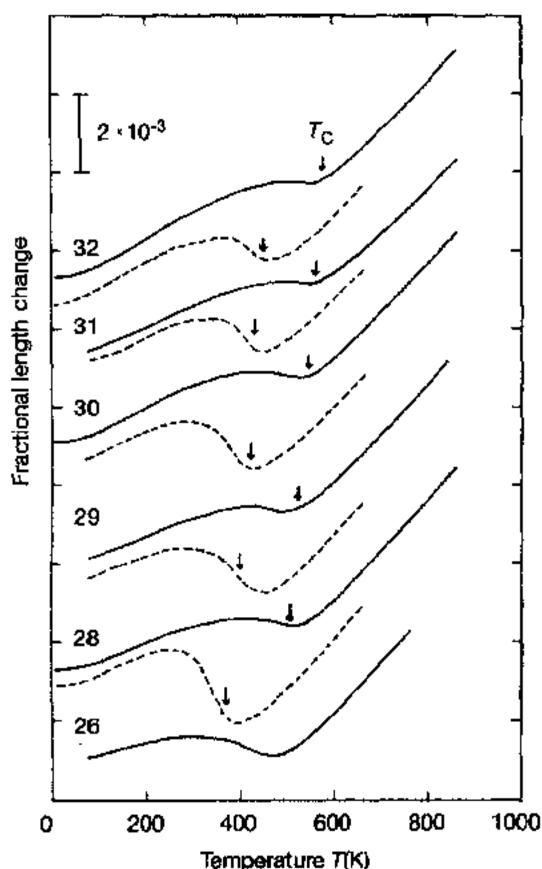


图 10-18　Fe-Pt 合金的热膨胀曲线：(——)有序合金；(----)无序合金(Sumiyama 等，1979)

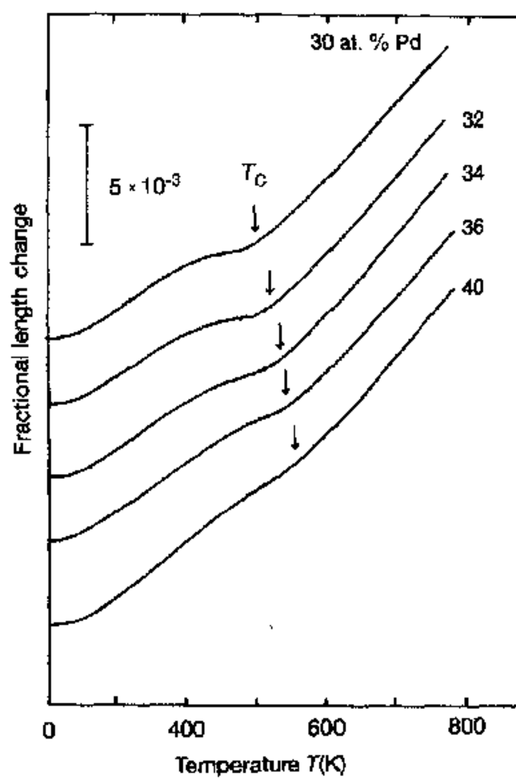


图 10-19　Fe-Pd 合金的热膨胀曲线(Matsui 和 Adachi，1989)

里点的地方可以观测到一个很大的负的 α，特别是在无序合金的情形。$\omega_s(0)$的浓度关系示于图 10-15。可以看出，$\omega_s(0)$随着 Pt 含量的降低而线性增加，一直低到与 b.c.c. 相的相界都是如此。无论是有序态或者是无序态，Fe-Pt 系和 Fe-Ni 系都具有相同的 ω_s 值。

• p.177 •

对 Fe-Pt Invar 合金在低温下的热膨胀已经作了仔细测量。对于 $Fe_{72}Pt_{28}$合金也观测到了一个与温度呈线性关系的负的膨胀系数。但是，其数值与 Fe-Ni 系统的值相比要小得多，正如从图 10-16 所见。在低温下在有序 $Fe_{100-Y}Pt_Y$ 合金中，在 $22<Y<25$ 的成分范围内观察到了一个特别大的负 TE。这种大的负 α 很可能是由于可逆的马氏体相变所引起的(Sumiyama 等，1983a，1983b)。

图 10-19 表示 Fe-Pd 合金的 TE 曲线。它们显示与其他 Invar 型合金相类似的特性，虽然反常性并不太明显。对于 32at. %Pd 的样品还观测到一个最大的 $\omega_s(0)$值 1×10^{-2}，这个值比起 Fe-Ni 和 Fe-Pt 来说小不了多少。

$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$合金也显示 Invar 型热膨胀。其 $\omega_s(0)$值随着 x 的增加而减小，如图 10-15 所示。

还有许多已进行过应用研究的三元 Invar 的 TE 曲线，这里不再赘述。读者可参考有关文献(例如，Saito，1978)。

10.2.2.3 受迫体积磁致伸缩

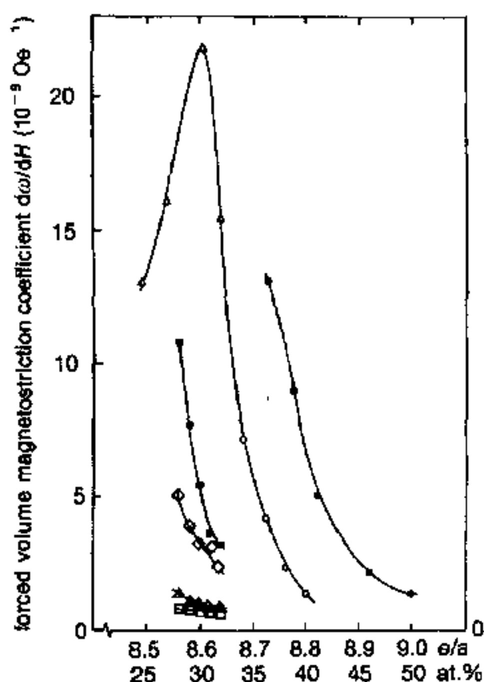


图 10-20 受迫体积磁致伸缩 dω/dH 的浓度关系：(○)Fe-Ni，4.2K(Matsumoto 等，1969)；(●)Fe-Ni，室温(Ishio 和 Takahashi，1985)；(△，◇)有序 Fe-Pt，分别为 4.2K 和室温；(○，○)无序 Fe-Pt，分别在 4.2K 和室温(Sumiyama，1979)；(○)$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$，4.2K(Wada 等，1985)

图 10-20 表示在 4.2K 和室温下 Fe-Ni，Fe-Pt 和 Fe-Ni-Mn 合金的 dω/dH 与浓度的关系。Fe-Ni 系和 Fe-Ni-Mn 系都具有很大的 dω/dH 值，即使在 4.2K 也是如此。但是，Fe-Pt Invar 合金在 4.2K 的 dω/dH 值和 Fe-Ni Invar 相比要小得多，而和其他一些通常为铁磁体的材料，如 Fe 的值差不多(在 4.2K 和 300KFe 的 dω/dH 为 5×10^{-10}/Oe 或 $6.3\times10^{-12}A^{-1}m$)(Stoelinga 等，1965)。在室温下所有经典的 Invar 合金都有很大的 dω/dH 值。

·p.178·

图 10-21 表示 Fe-Ni 和 Fe-Pt Invar 合金的 dω/dH 与温度的关系。因为，如同在 10.2.2.1 节中所述，dω/dH 是和 χ_{hf}成正比的，所以，两个量显示出相似的浓度关系和温度关系。

在 $Fe_{65}Ni_{35}$合金中，如同在图 10-21 中所见，其 dω/dH 在 20K 以下有一个很陡的下降。这个下降和 χ_{hf}在低温下的陡降有关(见图 10-7)。根据报道，在 10K 以下当外场改变

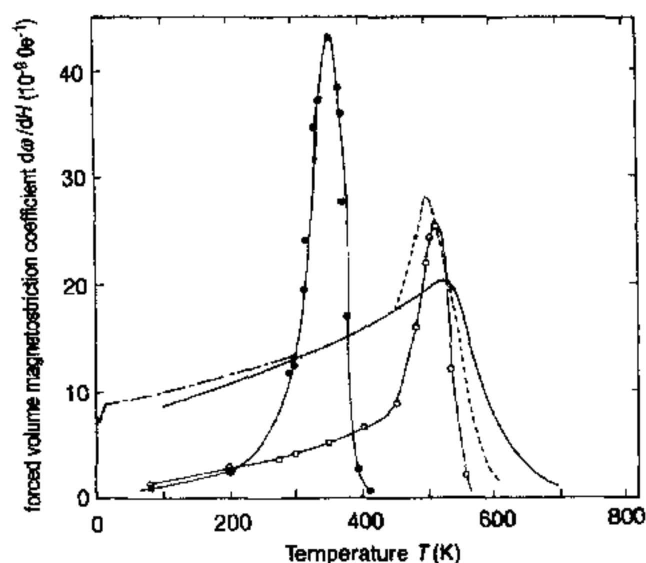


图 10-21 受迫体积磁致伸缩的温度关系：(——)$Fe_{63.6}Ni_{36.4}$，在高场下(10-20kOe)；(---)Fe-36.4Ni，在低场下(0-6kOe)(Ishio 和 Takahashi，1985)；(—·—·—)$Fe_{65.5}Ni_{34.5}$(Zahres 等，1988)；(—○--)有序 $Fe_{72}Pt_{28}$；(—●—)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$(Sumiyama 等，1979)

时，其长度的改变呈现一种蠕变现象（Schlosser 等，1976）。但是，这种蠕变现象在 Fe-Pt Invar 合金中并没有观测到。

• p. 179 •

10.2.2.4 压力效应

因为 $-\mathrm{d}M/\mathrm{d}P$ 在热力学上等效于 $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H$［方程(10-7)］，所以，两个量具有相同的浓度关系。图 10-22 表示居里点的压力效应，$\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$ 与浓度的关系。所有的 Invar 合金都有一个很大的负 $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$。

在 Fe-Ni 和 Fe-Pt Invar 合金中，压力对 ω_s 的影响已通过测量晶格常数的压力关系进行了研究，其结果示于图 10-23。这里我们再一次看到，$Fe_{65}Ni_{35}$ 和 $Fe_{72}Pt_{28}$ 表现出明显不同的行为，在 $Fe_{65}Ni_{35}$ 中观测到一个压力对 ω_s 的大的负影响，而在 $Fe_{72}Pt_{28}$ 中则没有观测到这种影响。

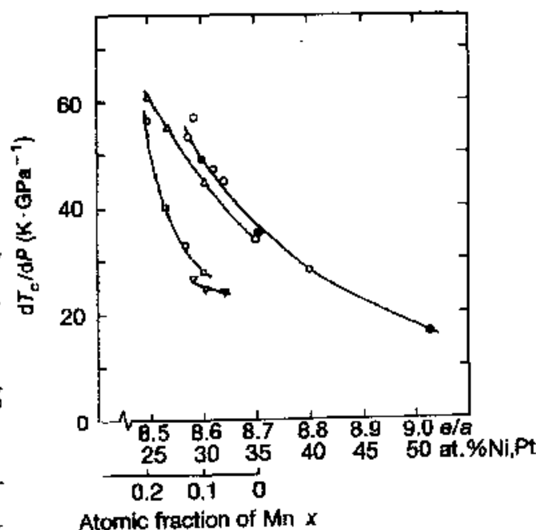


图 10-22 居里点的压力效应的浓度关系：(●)Fe-Ni(Leger 等，1972)；(○)Fe-Ni；(□)Fe-Pt；(▽)Fe-Pd(Wayne 和 Bartel，1968)；(△)$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$(Bartel 等，1972)

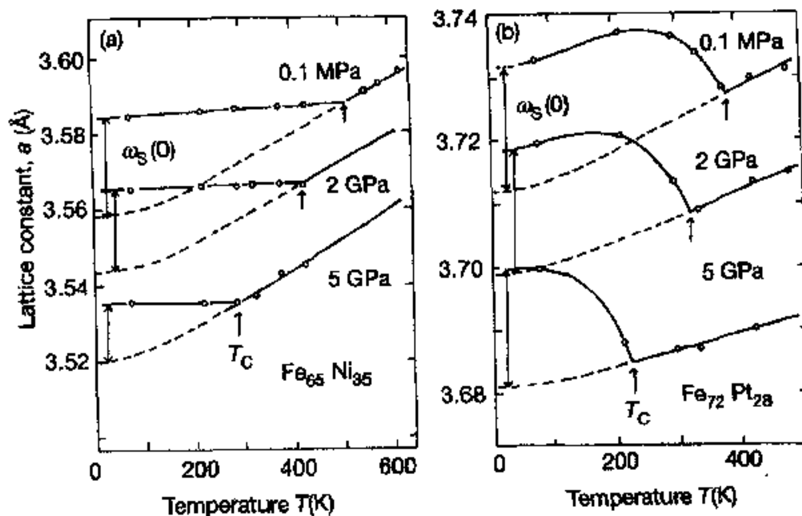


图 10-23 在不同压力下的晶格常数的温度关系：(a)$Fe_{65}Ni_{35}$，(b)$Fe_{72}Pt_{28}$(Oomi 和 Mori，1981)。注意，由箭头所指示的 $\omega_s(0)$ 在 $Fe_{65}Ni_{35}$ 中随压力增加而减小，而在 $Fe_{72}Pt_{28}$ 中当压力改变时保持不变

10.2.2.5 磁致弹性

无论从物理上的兴趣来看还是从实际应用的兴趣来看，弹性常数的反常温度关系都是 Invar 合金的一个重要特征。因为 Invar 合金是铁磁体，所以，其弹性劲度不可避免地会被由畴壁位移所引起的所谓 ΔE_λ 效应所软化。因此，除了体积弹性模量以外，弹性常数都与外加磁场有关，即使没有外加磁场，也会与初始磁状态有关。基于这一理由，内禀弹性常

数应当在磁饱和下进行测量。图 10-24 表示 $Fe_{65}Ni_{35}$和 $Fe_{72}Pt_{28}$在 6kOe($4.8\times10^8 Am^{-1}$)所测得的单晶弹性常数,$C_L=(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2$,$C_{44}$和 $C'=(C_{11}-C_{12})/2$,与温度的关系。Hausch 和 Warlimont(1973)报道了有关 Fe-Ni 系统的其他浓度的数据。多晶体弹性常数,包括体积弹性模量、杨氏模量和切变模量可以由以下公式确定:

$$B = C_L - C_{44} - \frac{C'}{3} \tag{10-12}$$

$$G = \frac{1}{10}\frac{38C_{44}C' + 6C'^2 + 6C_{44}^2}{2C_{44} + 3C'} \tag{10-13}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{10-14}$$

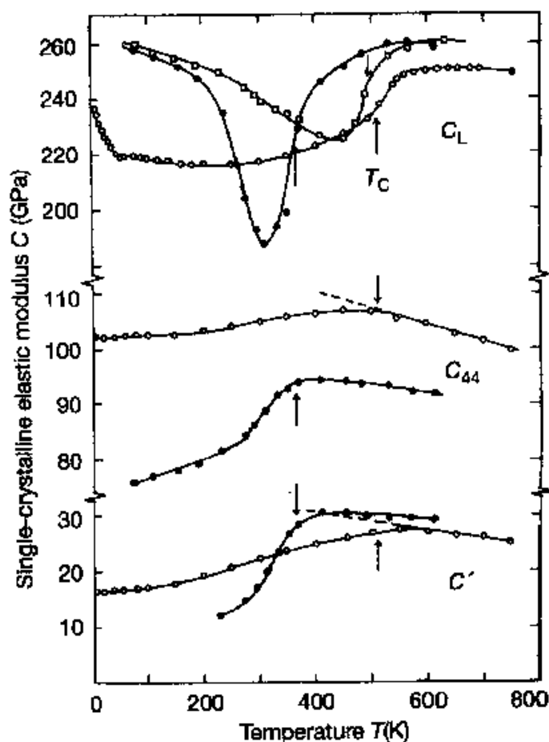


图 10-24 单晶弹性模量的温度关系:(○)$Fe_{65}Ni_{35}$(Shiga 等,1990);(●)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$;(□)有序 $Fe_{72}Pt_{28}$(Hausch,1973)

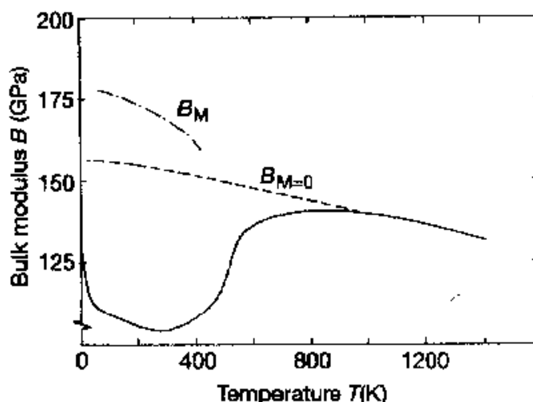


图 10-25 $Fe_{65}Ni_{35}$的体积弹性模量的温度关系:(——)实验;(----)假设顺磁态的体积弹性模量;(—·—·—)由方程(10-6)所确定的恒定磁化强度下的体积弹性模量

$Fe_{65}Ni_{35}$合金的体积弹性模量与温度的关系示于图 10-25。

· p. 180 ·

如同从这些图中所看到的那样,所有弹性模量都在相应的居里温度以下软化。体积弹性模量的软化可以认为是一种体积磁致伸缩的逆效应。恒定磁场下的体积弹性模量 B_H 和恒定磁化强度下的体积弹性模量 B_M 的差在热力学上可以通过以下表达式联系起来

$$\frac{1}{B_H} - \frac{1}{B_M} = \frac{(d\omega/dH)^2}{\chi_{hf}} \tag{10-15}$$

利用方程(10-6),我们得到

$$\frac{1}{B_H} - \frac{1}{B_M} = 2\kappa CM\left(\frac{d\omega}{dH}\right) \tag{10-16}$$

图 10-25 中的虚点线表示这样估算出来的 B_M(Shiga 等,1990)。分析表明,由于铁磁有序而引起的体积弹性模量的内禀改变是正的(硬化),这一点与理论上的预言是完全一致的(Wohlfarth,1976;Sayers,1979)。另一方面,很清楚,切变模量的软化也可以归结为磁的机制,因为软化的大小 ΔC_{44} 和 $\Delta C'$ 与 M^2 符合得很好(Ling 和 Owen,1983;Shiga 等,1990),虽然还没有给出一个令人满意的理论解释。

· p. 181 ·

指出这样一点是有趣的,即 Fe-Ni Invar 合金的纵向弹性模量 C_L 和体积弹性模量在 40K 以下的低温下都会硬化。根据报道,此硬化发生的温度随测量时超声频率的增加而提高(Shiga 等,1991)。但超过 45at. %Ni 时 C_L 的反常硬化不再出现。与其他一些低温反常,如 $d\omega/dH$ 的迅速降低的联系将在 10.4.4.3 节中讨论。Fe-Ni Invar 合金中的 C_L 在低温下的这种突然硬化在 Fe-Pt Invar 中没有看到。

还有人报道,Invar 合金在技术饱和之后,其弹性常数会显示出一个很强的磁场依存关系,特别是 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ 合金(见图 10-26)。在 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ 系统中所观测到的大 dC/dH 值被解释为大的 χ_{hf} 和强磁弹性耦合所致(Shiga 等,1990)。

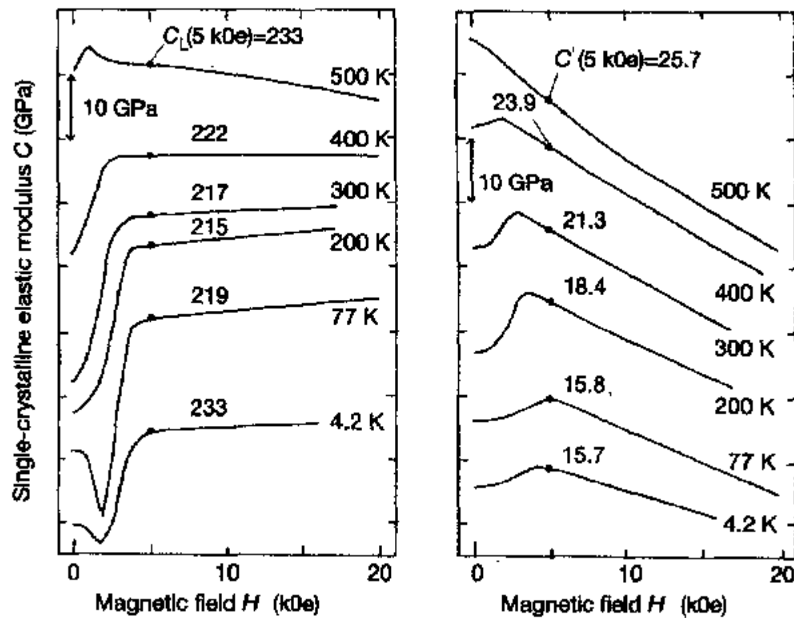


图 10-26 $Fe_{65}Ni_{35}$ 在各种温度下的弹性常数 C_L 和 C' 的磁场依存关系,图中在 5kOe 处的值用(·)标出(Shiga 等,1990)

其他一些 Invar 合金的弹性常数分别在以下论文中作了报道:Fe-Pd(Wakayama 等,1980),Co-Fe-Cr(Hausch 等,1979)。

10.2.3 电输运性质

图 10-27 表示 f.c.c. Fe-Ni 合金的剩余电阻 ρ_0 与浓度的关系。可以看出,在 Invar 成分,ρ_0 明显增加。剩余电阻的增加在 Fe-Pt Invar 合金中也观测到了(Kussmann 和 Rit-

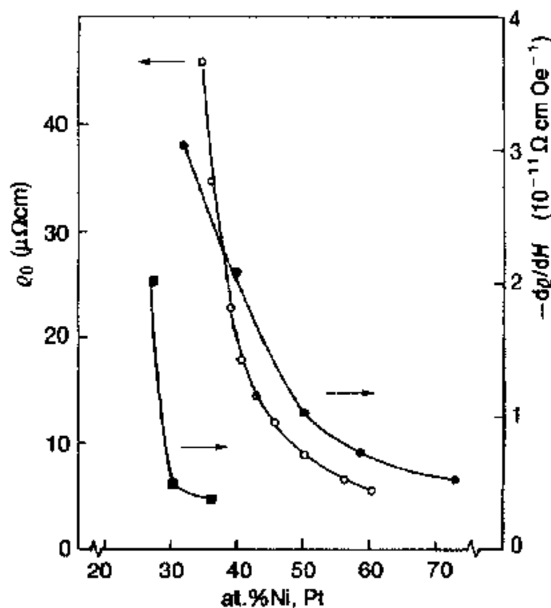


图 10-27 电输运性质的浓度关系：(○)Fe-Ni 的剩余电阻(Cadevile 和 Loegel，1973)；Fe-Ni(•)和无序 Fe-Pt(■)在室温下的强迫磁电阻系数，$-d\rho/dH$ (Hayashi，1962)
($1\Omega cmOe^{-1}\approx1.26\times10^{4}\Omega m^{2}A^{-1}$)

tberg，1950)。

Invar 合金显示一个很大的负受迫磁电阻，$d\rho/dH$。图 10-27 表示 f.c.c. Fe-Ni 和 Fe-Pt 合金在室温下的 $d\rho/dH$ 与浓度的关系。$d\rho/dH$ 在 Invar 成分也陡然增加。有人报道，在 20K 以下，$d\rho/dH$ 有一个很陡的下降，如同在 χ_{hf}和 $d\omega/dH$ 中所观测到的那样(Kondorsky 和 Sedov，1958)。

有人还对 Fe-Ni(Jellinghaus 和 Andres，1960；Bazhanova，1964)，Fe-Pt(Belov 和 Svrina，1966)，和 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$(Sumiyama 等，1973)进行了 Hall 效应的测量。据报道，Fe-Ni 合金的非常 Hall 系数随 Fe 浓度的增加而增大，并在 35at. %Ni 处达到一个最大值(Bazhanova，1964)。

• p. 182 •

10.2.4 热学性质

图 10-28 表示比热在室温以上包括居里温度在内与温度的关系。所有合金在相应的居里温度都出现一个峰值，如箭头所示。但是应当注意，Fe-Ni 合金和有序的 $Fe_{72}Pt_{28}$Invar 合金的峰值非常宽，与典型的 λ-型反常截然不同。图 10-29 表示电子比热系数 γ 与浓度的关系。在 $x=0.2$ 的 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$合金

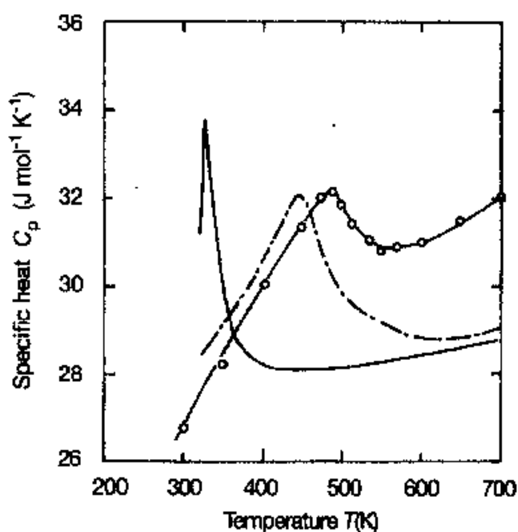


图 10-28 比热的温度关系：(——)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$；(-- • — • —)有序 $Fe_{72}Pt_{28}$ (Hausch，1990)；(○)$Fe_{65}Ni_{35}$(Tanji 等，1973)

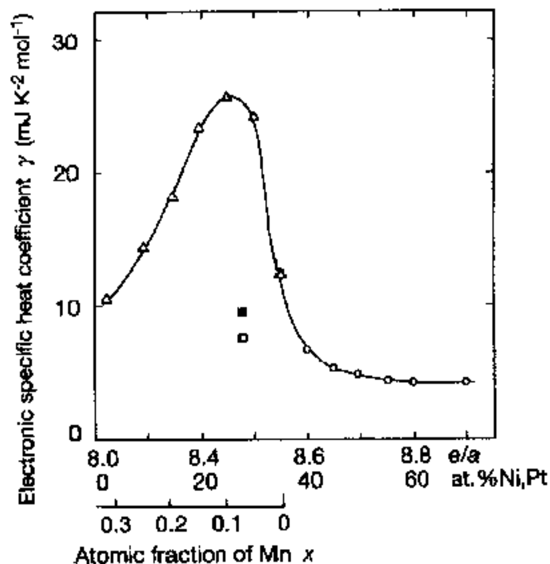


图 10-29 电子比热系数 γ 的浓度关系：(○)Fe-Ni(Caudron 等，1974)；(□)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$；(■)有序 $Fe_{72}Pt_{28}$(Sumiyama 等，1976)；(△)$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$(Kawarazaki 等，1972)

中，电子比热系数 γ 在 $e/a=8.5$ 附近出现一个很大的极大值。

• p. 183 •

10.2.5 Mössbauer 效应和超精细场

为了获得有关电子态，特别是有关铁原子的磁状态方面的信息，对 Fe-Ni，Fe-Pt，Fe-Ni-Mn 以及其他许多 Invar 合金进行了相当数量的 Mössbauer 效应的研究。这些研究的目的有二个。其一是为了获得关于基态性质，特别是有关接近于铁磁性临界浓度处 Fe 原子的电子态方面的信息，另一个目的是为了研究在低于 T_c 的高温下超精细场的分布。

$Fe_{100-Y}Ni_Y$($Y\geqslant 35$)合金和 Fe-Pt Invar 合金的 Mössbauer 谱是具有非常确定的六重线的正常铁磁性谱，虽然每一个吸收线的线宽和自由宽度相比要宽一些，这是由于存在合金效应的缘故。在 4.2K 下 Fe-Ni 和 Fe-Pt 合金中 ^{57}Fe 超精细场 $\boldsymbol{H}_{hf}$ 的浓度关系示于图 10-30。铁磁合金的超精细场可由经验公式给出：

$$\boldsymbol{H}_{hf}=a\mu_{Fe}+b\langle\mu\rangle \tag{10-17a}$$

或

$$\boldsymbol{H}_{hf}=a\mu+b\mu_{n.n.} \tag{10-17b}$$

式中，$\langle\mu\rangle$ 是平均原子磁矩，$\mu_{n.n.}$ 是最近邻位置的平均磁矩，a 和 b 是经验常数。因此，$\boldsymbol{H}_{hf}$ 的增加可以归结为在 Fe-Ni 和 Fe-Pt 系中平均磁矩的增加。在 Fe-Pt 合金的有序态和无序态之间 $\boldsymbol{H}_{hf}$ 的差别可归结为方程(10-17b)中的第二项，因为在有序态中一个给定的 Fe 原子被大量的 Pt 原子所包围，而这些 Pt 原子具有的磁矩比 Fe 原子小(Sumiyama 等，1978)。

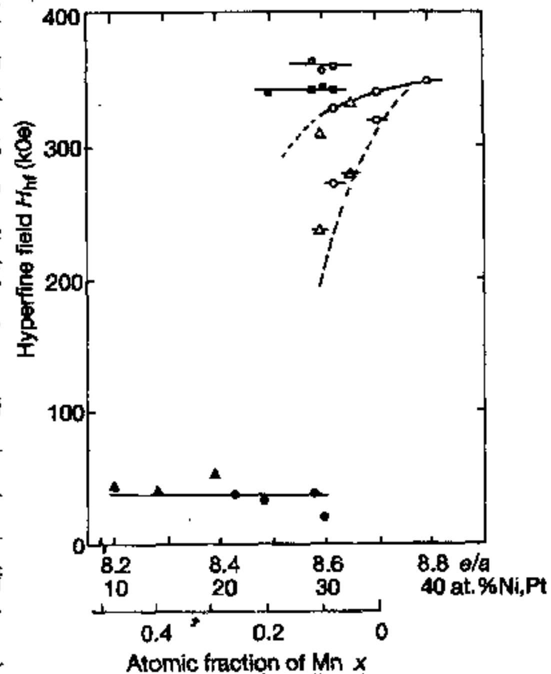


图 10-30 ^{57}Fe 超精细场 H_{hf} 在 4.2K 下的浓度关系：(○，—○—)Fe-Ni 的主超精细场和平均超精细场 H_{hf}(Rechenberg，1990)；(●)超细粉末 f.c.c. Fe-Ni(Asano，1969)；(□)无序 Fe-Pt；(■)有序 Fe-Pt(Sumiyama 等，1978)；(△，—△—)铁磁性 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ 的主超精细场和平均超精细场 H_{hf}(Shiga 和 Nakamura，1984)；(▲)反铁磁的 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ (Nakamura 等，1969)；(----)超精细场分布的下限

许多作者认真研究了具有 Invar 成分的 Fe-Ni 合金在 4.2K 的 Mössbauer 谱(图 10-31)(Rechenberg 等，1973；Shiga 和 Nakamura，1984；Müller 和 Hesse，1983；Abd-Elmeguid 等，1987)。大多数作者借助于超精细场分布 $P(H)$ 分析了这些谱，并且得出了如下结论：对 $P(H)$ 的主要贡献是来源于一个由具有很大磁矩的铁磁性的 Fe 原子在大约 340kOe(2.7×10^7Am^{-1})处所产生的尖峰。除了这个峰以外，还存在着很低的和中间的场分量。但是，从定量上看与后者的贡献并不一致，这可能来源于分析中存在的某些含混不清的场分量与 Ni 浓度之间的并不清楚的关系。因此，关于低场贡献的机理仍然有争议。利用超细粉末样品，测量了具有低于 30at.%Ni 的 Fe-Ni 合金的 Mössbauer 谱

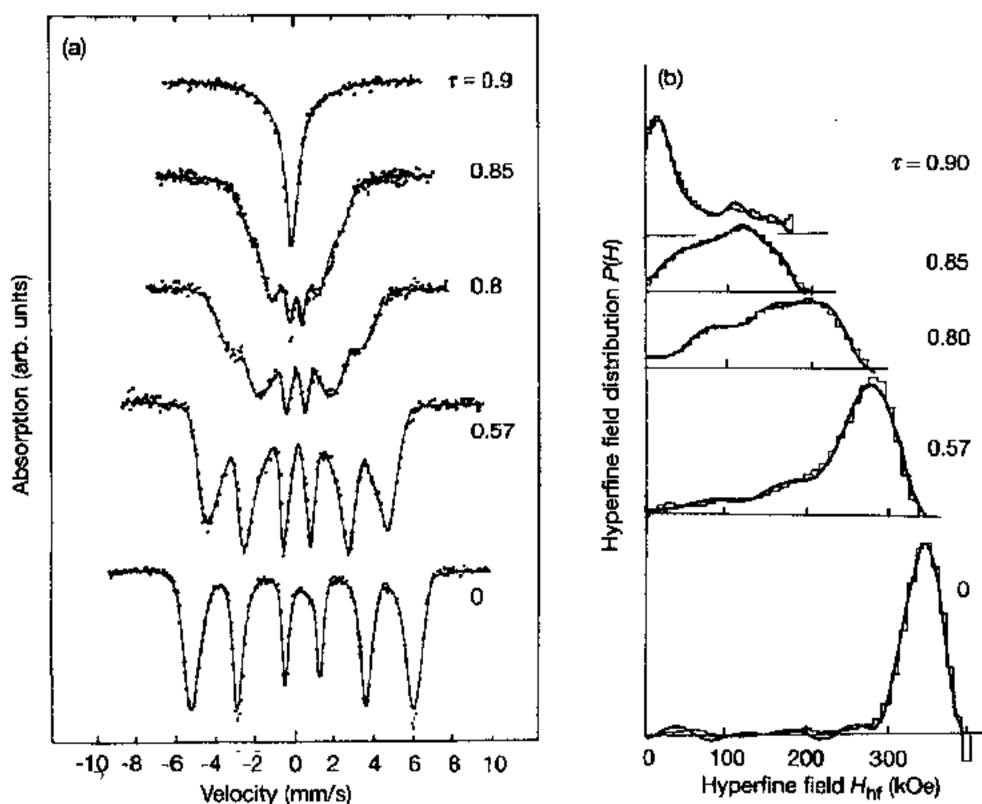


图 10-31 $Fe_{65}Ni_{35}$在各种温度下的 Mössbauer 谱(a)和超精细场分布(b)，
$\tau=T/T_c$(Shiga 和 Nakamura，1984)

(Nakamura 等，1968；Asano，1969)。结果表明，随着 Fe 浓度的增加，在大约 30at. %Ni 时超精细场突然下降(见图 10-30)，这表明 Fe 磁矩的消失。

• p. 184 •

$Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$合金在 4.2K 的 Mössbauer 谱显示，在 $x>0.3$ 的反铁磁合金中超精细场突然改变(达到大约 45kOe 或 $3.6\times10^6Am^{-1}$)(见图 10-30)。这种改变表明 Fe 的电子态从一个高自旋(HS)态向一个低自旋(LS)态转变。但是，对临界浓度 $0<x<0.3$ (Shiga 和 Nakamura，1984)的一个仔细的分析表明，$P(H)$曲线中的这种变化不能简单地用一个从 HS 态向 LS 态的转变来描述，中间态也必须加以考虑。

• p. 185 •

有人在 4.2K 研究了 Fe-Ni Invar 合金(Abd-Elmeguid 等，1988)和 Fe-Pt Invar 合金(Abd-Elmeguid 和 Micklitz，1989a，1989b)的 Mössbauer 谱与压力的关系。无序 $Fe_{72}Pt_{28}$ 合金的 $P(H)$曲线随着压力的增加而出现的一种改变显示一个从 HS 态向 LS 态的不连续的过渡，以及在中间压力范围的两态共存，正如在图 10-32 中所见到的那样。另一方面，$Fe_{65}Ni_{35}$和有序 $Fe_{72}Pt_{28}$的 Mössbauer 谱随着压力增加而发生的变化更加复杂，指出了在压力状态下中间自旋态的存在。平均超精细场 $\boldsymbol{H}_{hf}$与压力的关系示于图 10-33。在两个合金中随着压力的增加，在大约 4GPa 处，$\boldsymbol{H}_{hf}$迅速减小，最后变得非常小，这表明铁磁矩的消失。

作为结论，在 Invar 合金中 Fe 的电子态随着电子浓度的减小或压力增加而形成一个 LS 态。这种转变不能简单地用一个从 HS 态到 LS 态的不连续跃迁来描述。

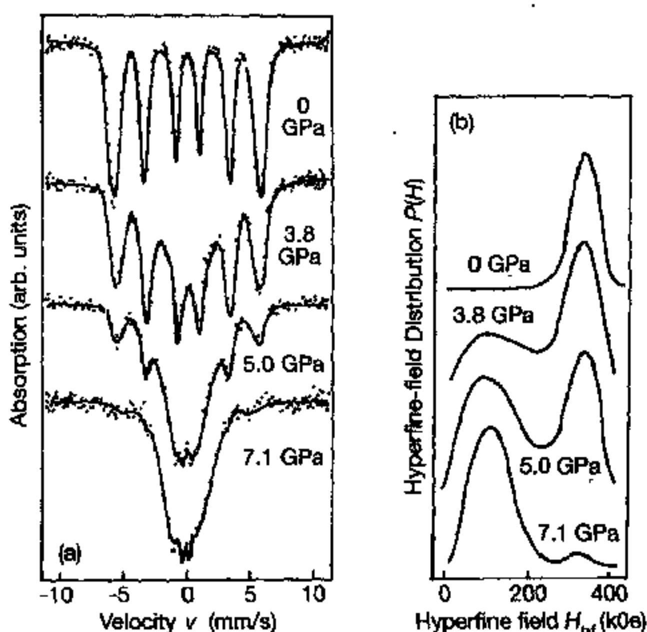


图 10-32 无序 $Fe_{72}Pt_{28}$在不同压力下 4.2K 的 Mössbauer 谱(a)和超精细场分布(b)(Adb-Elmeguid 和 Micklitz，1989a)

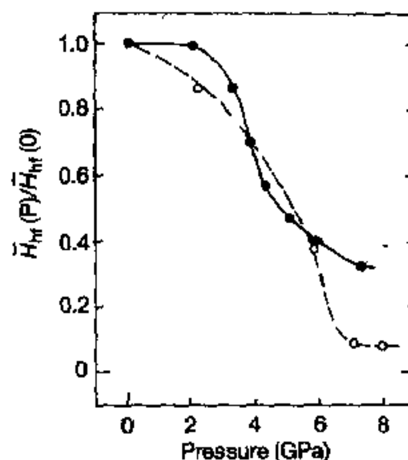


图 10-33 平均超精细场在 4.2K 的压力关系：(○)$Fe_{68.5}Ni_{31.5}$，(●)无序 $Fe_{72}Pt_{28}$(Adb-Elmeguid 和 Micklitz，1989a)

Fe-Ni Invar 合金的另一个特点是在居里温度以下超精细场有一个很宽的分布。图 10-31 表示 $Fe_{65}Ni_{35}$Invar 合金在高温下的 Mössbauer 谱和 $P(H)$曲线(Shiga 和 Nakamura，1984)。$P(H)$曲线在大约 $0.7-0.8T_c$ 处明显展宽。类似的谱线在无序 $Fe_{72}Pt_{28}$合金中也观测到了(Gonser 等，1979)。但是，有序的 $Fe_{72}Pt_{28}$的谱线在 483K($0.95T_c$)以下却显示出一个非常确定的六重线谱，指出了超精细场的一个很窄的分布。所观测的这些结果表明，在 Invar 合金中^{57}Fe 超精细场在高温下对近邻原子的位形变得很敏感。

• p. 186 •

10.2.6 中子衍射与散射

10.2.6.1 中子衍射

确定无序铁磁合金中孤立磁矩大小的惟一可能方法是中子无序散射，它能给出二个组成原子的磁矩之差。图 10-34 表示 Fe-Ni 的中子散射结果。Fe 和 Ni 的磁矩是大体与浓度无关的，分别约为 $2.5\mu_B$ 和 $0.7\mu_B$。

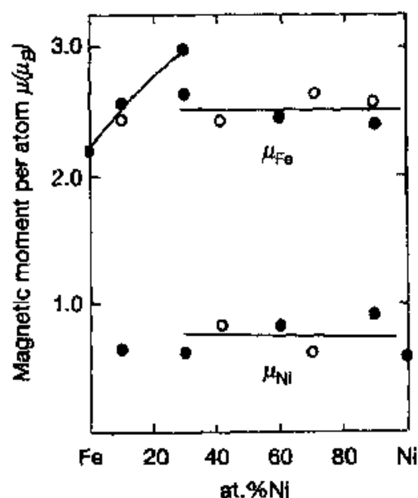


图 10-34 由中子散射所确定的 Fe 的原子磁矩 μ_{Fe}和 Ni 的原子磁矩 μ_{Ni}(●根据 Collins 等，1962；○根据 Collins 和 Forsyth，1963)

Dubinin 等人(1980)报道，在 4.2K 的 Fe-Ni Invar 合金的中子衍射谱中存在一个反铁磁超结构。但是，其他许多作者(Gomankov 等，1976；Menshikov，1989)宣称，在他们的 Fe-Ni Invar 合金的中子衍射谱

中不存在反铁磁的 Bragg 峰。Mokhov 等人(1977)完成了一个对 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$合金($x=1.0, 0.37, 0.28$ 和 0.14)的中子衍射测量。他们发现在低温下在 $x=0.37$ 和 0.28 的样品中观测到一个非常清楚的(110)磁性 Bragg 峰,表明一种反铁磁有序的结构,其次晶格的磁矩分别为 $0.65\mu_B$ 和 $0.59\mu_B$。但是,对 $x=0.14$ 的样品却没有观测到反铁磁反射。

10.2.6.2 小角中子散射(SANS)

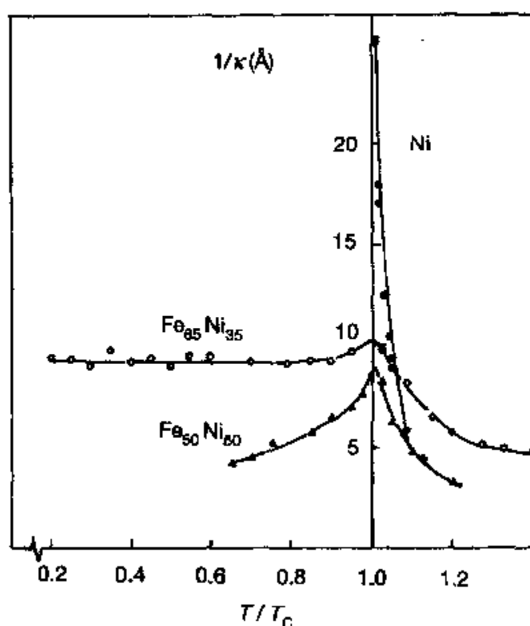


图 10-35 在 Fe-Ni 合金中自旋涨落大小与温度的关系(Menshikov,1979)。κ 是自旋相关长度的倒数

对于 Fe-Ni Invar 合金还完成了相当数目的小角中子散射实验。为了解释这些实验结果,需要进行认真的分析,因为存在许多种散射机制,如化学的和磁的静态和动态性质的不均匀性、自旋波散射等。Werner 等人(1970)根据 $Fe_{70}Ni_{30}$合金在室温下的 SANS 测量结果确定了自旋波劲度系数 $D=70meV\cdot Å^2$。

Komura 等人(1974)完成了一个 $Fe_{65}Ni_{35}$单晶在磁场下的 SANS 测量。通过分析沿着平行和垂直于散射矢量的两个磁场方向上的测量结果,他们计算了磁性团的半径,这个半径可以由 Guinier 型分布函数给出。他们确定的磁性团的半径在室温下大约为 8Å。Goman'kov 等(1976)完成了 Fe-Ni 合金在各种温度下的 SANS 测量。他们用散射波数的洛仑兹函数拟合散射截面后发现,在 4.2K 下的磁不均匀度的相关长度随 Fe 浓度的增加而增大。Menshikov(1979)测量了磁矩空间涨落的相关长度与温度的关系,其结果示于图 10-35,应当指出的是,Invar 合金相关长度在 T_c 以下几乎是与温度无关的。在居里温度也没有发散峰。这些特点和其他的铁磁金属,如 Ni,是不同的。

• p.187 •

10.2.6.3 非弹性中子散射

Ishikawa 等人(1979)用一个三轴谱仪测量了 $Fe_{65}Ni_{35}$和 Fe_3Pt Invar 合金的自旋波色散关系,这种测量可用来确定自旋波劲度系数。他们的结果表明,D 的减小服从一个 $T^{5/2}$ 律。根据自旋波理论,自发磁化强度随温度增加面引起的减小 $\Delta M(T)$是可以计算的,只要预先给定 D 值。其计算结果已在图 10-5 中给出。正如同在这个图中所见,观测的自发磁化强度的减小比从自旋波激发所预期的要快得多。这种矛盾是 Invar 合金的争论不休的问题之一。

如同在 10.4.1.3 节中所讨论的那样,在居里温度以上自旋涨落的幅度对于理解 Invar 合金的磁体积效应是非常重要的。在这方面,顺磁中子散射实验将提供有用的信息。在中子散射实验的早期阶段,Collins(1965)利用飞行时间法对 $Fe_{65}Ni_{35}$做了开创性的工

作，确定了在顺磁态下 Fe 磁矩的大小。他指出，铁磁矩的大小从铁磁态的 2.3μ_B 减小到顺磁态的 1.4μ_B。Ziebeck 等人(1983)利用极化中子三轴谱仪对无序 Fe_3Pt 进行了顺磁散射实验。他们也报道了在居里温度以上局域磁矩的减小和很强的铁磁关联。Tajima 等人(1987)利用极化中子测量了 $Fe_{65}Ni_{35}$ 在 $1.25T_c$ 的散射函数 $S(q,w)$ 并且得出结论，自旋涨落的大小可以由局域模型来描述，其中所包含的参数可由低温下自旋波色散推导出来。Bōni 等人(1986)对有序的 Fe_3Pt 合金作了类似的测量。

• p. 188 •

为了获得有关 Invar 合金中声子色散方面的信息，还进行了非弹性中子衍射测量(Endoh 和 Noda，1979)。从 q 值较小的色散曲线的梯度推导出来的弹性常数与温度的关系示于图 10-36，其中包括了从超声测量获取的数据。横向(切变)模量在 T_c 以下表现出明显的软化，而纵向模量则并不显示任何软化，这与超声测量的结果明显不同。纵向模量的这种矛盾将在 10.4.4.2 节讨论。对有序的 Fe_3Pt 也进行了声子色散的测量(Tajima 等，1976)。同样，切变模量发生软化而纵向模量不发生软化。

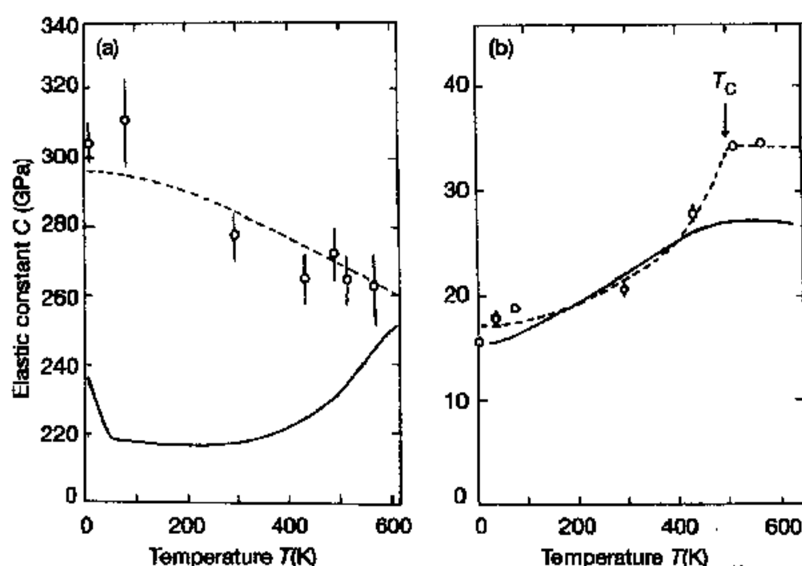


图 10-36　由非弹性中子散射确定的 $Fe_{65}Ni_{35}$ 的弹性常数的温度关系(Endoh 和 Noda，1979)。
(a)纵向模量 C_L；(——)C_L 由超声方法测量；(----)$Fe_{49}Ni_{51}$ 的 C_L。
(b)切变模量 C'；(——)C' 由超声方法测量

10.2.7　光电子发射

从光电子发射测量结果的分析可以得到金属与合金的电子结构(态密度，DOS)。研究 Invar 合金的态密度在居里温度以下和以上是否存在差别是一个有趣的问题。Kisker 等人(1987)用同步辐射在 0.58 和 $1.37T_c$ 对有序 Fe_3Pt 进行了自旋分辨的和角度分辨的光发射实验。其结果示于图 10-37。

在两个温度之间发现了一个明显的差别。Kisker 把这个差别归结为自旋极化(铁磁)态和非极化(顺磁)态之间 DOS 的不同所致，并将此结果视为从 HS 态向 LS 态转变的一个证明。另一位作者(Kakehashi，1988b)则声称，基于自旋涨落理论，这些结果可由从强的

能带铁磁性向具有大的局域磁矩的无序局域磁矩态的一个简单的转变来解释。

Carbone 等人(1989)对 $Fe_{65}Ni_{35}$ Invar 进行了类似的实验,所得到的结果和在 Fe_3Pt 中得到的近乎相同。

• p. 189 •

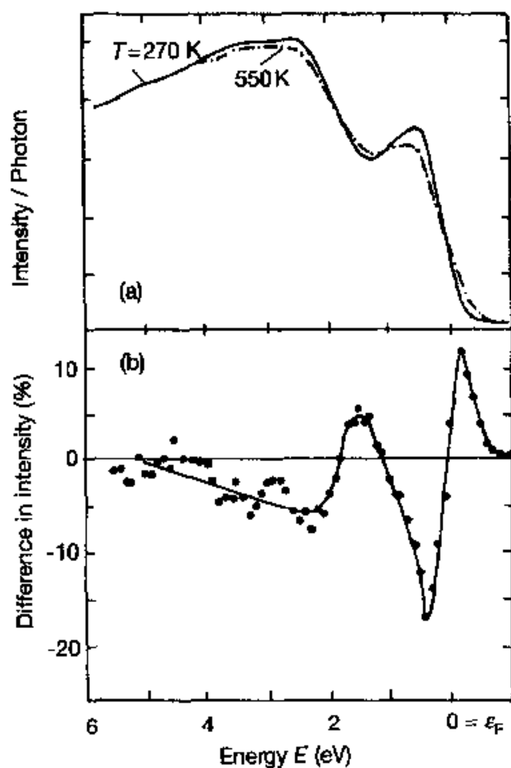


图 10 37 (a)利用 60eV 光子能量在 270K 和 550K(T_c=450K)从 Fe_3Pt(001)发出的正常发射和 s-极化光的角辨光电子的能量分布。(b)270K 和 550K 之间能量分布之差,这个差曾被解释为在 f.c.c. Fe 的高自旋态和低自旋态之间的不同的 DOS 的结果

10.2.8 μ 介子自旋共振实验

μSR 实验提供有关静态和动态局域磁矩涨落的信息。Murayama 等人(1989)完成了 $Fe_{50}Ni_{50}$和 $Fe_{65}Ni_{35}$的 μSR 测量。有关起始反对称因子(它与静态磁的不均匀性有关)和 μ 介子极化的弛豫时间的倒数(它给出有关居里点 T_c 以上磁矩的动态涨落方面的信息)的结果示于图 10-38。在这个图中还包括 μ 介子自旋进动频率,它给出关于作用于 μ 介子的内场的信息。在 Invar 合金中由内场引起的 Larmor 进动所产生的振荡的消失以及 T_c 以上起始反对称因子的突然减小都指出存在着磁的不均性。Murayama 等人(1989)将 Invar 合金中 T_c 以上的低弛豫速率(和非 Invar 合金 $Fe_{50}Ni_{50}$相比)解释为居里点 T_c 以上局域磁矩以及自旋关联减小的结果。

• p. 190 •

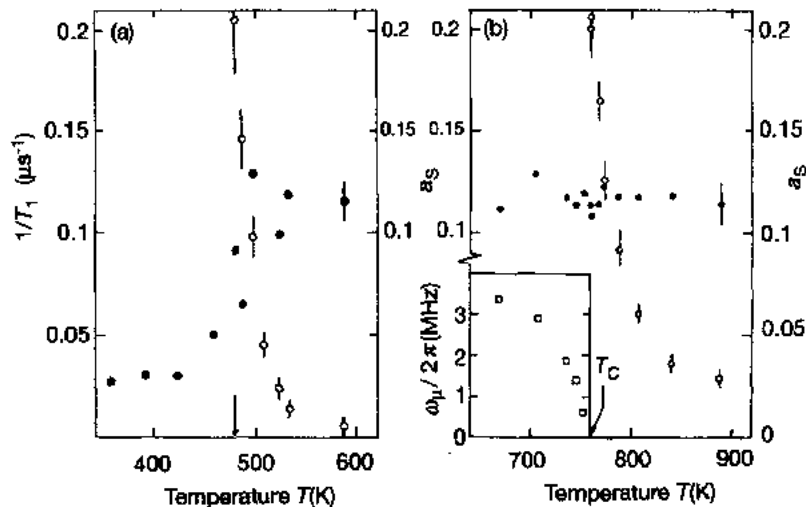


图 10-38 零场 μSR 的温度关系,(a)$Fe_{66}Ni_{34}$,(b)$Fe_{50}Ni_{50}$;(○)弛豫速率 $1/T_1$;(●)起始反对称因子 a_s;(□)μ 自旋进动的频率 $\omega_\mu/2\pi$(Murayama 等,1989)

10.3 其他 Invar 型合金和化合物

10.3.1 Cr 基合金

众所周知，纯的 Cr 是一种巡游 3d 电子的无公度自旋密度波反铁磁体。Cr 在 T_N = 310K 显示一个相当大的热膨胀(TE)反常。通过合金化，在某些情况下 TE 反常被加强，并给出一条典型的 Invar 型 TE 曲线。Ishikawa 等人(1967)，Hausch 和 Török(1977)先后报道，Cr 被少量 Fe 置换会破坏 SDW，且形成一种共线的反铁磁体，它产生一个大的 TE 反常，如图 10-39 所示。将 Mn 添加到 Cr 中也会破坏 SDW 态，同时引起 Néel 温度的升高。Fukamichi 和 Saito(1972)通过制备三元合金 Cr-Fe-Mn 成功地制备出非磁性 Invar 合金，这种合金在室温下具有较小的 α 值，其值和 $Fe_{65}Ni_{35}$Invar 的差不多(图 10-39)。但是，可加工性并不好，因而实际应用起来很困难。

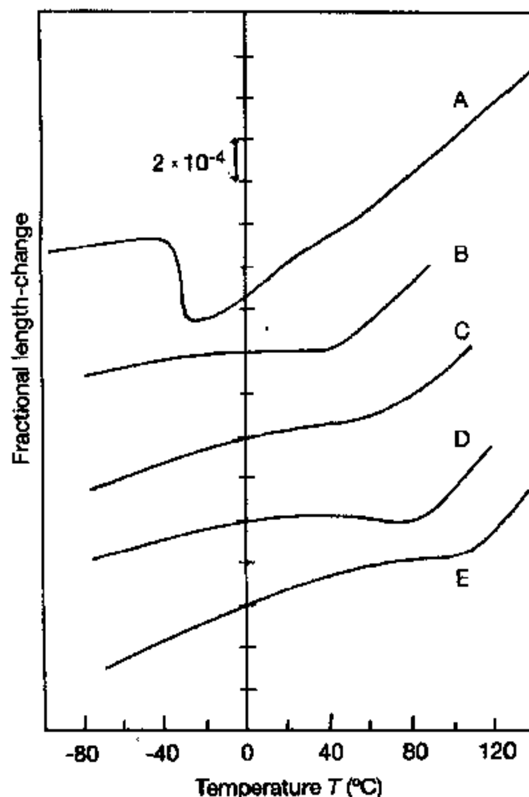


图 10-39 Cr-Fe-Mn 合金的热膨胀曲线：(A)Cr-3.8at.%Fe (Hausch 和 Török，1977)；(B)Cr-5.5at.%Fe-0.5at.%Mn；(C) Cr-5.5at.%Fe-1.0at.%Mn；(D)Cr-4.3at.%Fe-0.5Mn；(E)Cr-4.2at.%Fe-1.0at.%Mn (Fukamichi 和 Saito，1972)

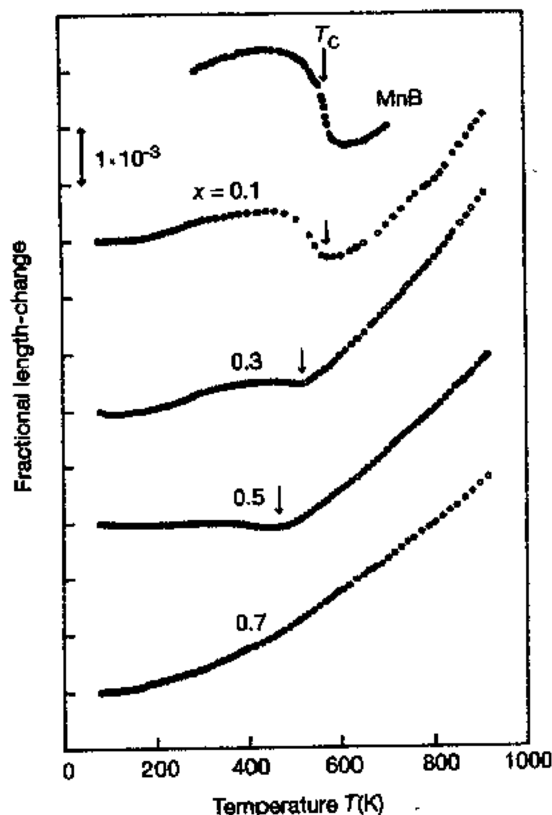


图 10-40 MnB(Shigematsu 等，1975)和 $Mn_{1-x}Co_xB$(Wada 和 Shiga，1992)的热膨胀曲线

10.3.2 Mn 基合金和化合物

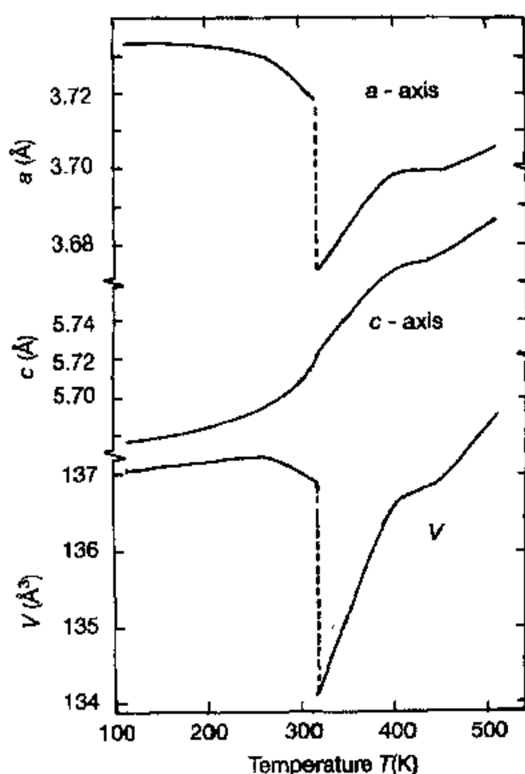


图 10-41 MnAs 的晶格常数和单胞体积的温度关系(Suzuki 和 Ido,1982)

某些 Mn 基合金和化合物会因为磁有序而产生明显的 TE 反常。纯的 α-Mn 本身在 T_N=100K 显示一个 TE 反常且有一个很大的 ω_s 值,其值高达 1.3×10^{-3}(Petrenko 等,1974)。

Saito 和 Fukamich (1971) 报道,含 35.5at.%Mn 的 Mn-Pd 合金具有一个较小的 α 值,其大小和 Fe-Ni Invar 合金的差不多。Shigematsu 等人(1975)报道,铁磁性的 MnB 化合物由于 ω_s 而显示出一个明显的 TE 反常。最近,Wada 和 Shiga(1991)指出,$Mn_{1-x}Co_xB$ 系统在 x=0.5 时呈现典型的 Invar 型 TE,如图 10-40 所示。

Masumoto 等人(1983)测量了具有 f.c.t. 结构的反铁磁性 Mn-Ge 合金的热膨胀,并且发现 23at.%Ge 合金在室温下具有几乎为零的 α 值。在这个合金中晶格膨胀只发生在 a 轴上。

具有 NiAs 或 MnP 晶体结构的 Mn-磷族元素化合物在磁转变温度表现出一个明显的 TE 反常。MnAs 的晶格常数热变化的一个典型实例示于图 10-41。在这种情况下的磁相变属于一级相变,而且只有 a 轴随着晶格向正交对称性转变而发生膨胀。赝二元 Mn 的磷族元素化合物已由不少作者进行了研究。Köster 和 Braun(1959)报道,$MnSb_{0.75}As_{0.25}$化合物在室温下具有几乎为 0 的 α 值。Grazhdankina 等人(1984)研究了 $Mn_{1-x}Cr_xSb$ 系统。具有拉夫斯相结构的其他一些 Mn 的金属间化合物将在下一节中叙述。

• p.191 •

10.3.3 拉夫斯相金属间化合物

具有 C14 六角结构和 C15 立方结构,如 AFe_2,ACo_2 和 AMn_2 等过渡金属的拉夫斯相化合物表现出多种多样的磁性行为。如同下面所述,它们中的某些化合物呈现典型的 Invar 型 TE 反常。

10.3.3.1 AFe_2 的性质

$ZrFe_2$ 和 HfFe 显示出由自发体积磁致伸缩 ω_s 所引起的明显的 TE 反常。Nb 替代 $ZrFe_2$ 中的 Zr 引起居里温度的降低,同时给出一条典型的 Invar 型 TE 曲线,如图 10-42 所示(Shiga 和 Nakamura,1979)。另一方面,稀土和 Fe 的拉夫斯相化合物(RFe_2),包括 YFe_2 在内,在 T_c 并不显示明显的 TE 反常。相反,它们具有一个小的并且为负的

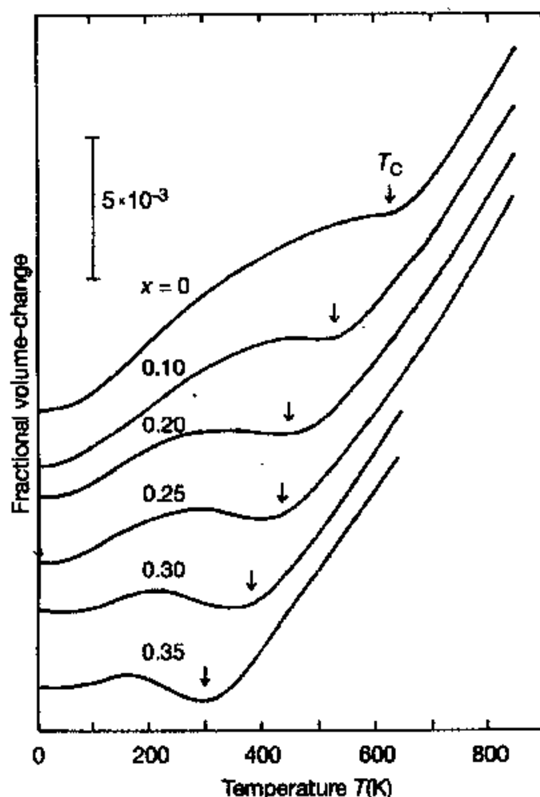


图 10-42 $Zr_{1-x}Nb_xFe$ 的体积热膨胀曲线(Shiga 和 Nakamura,1979)

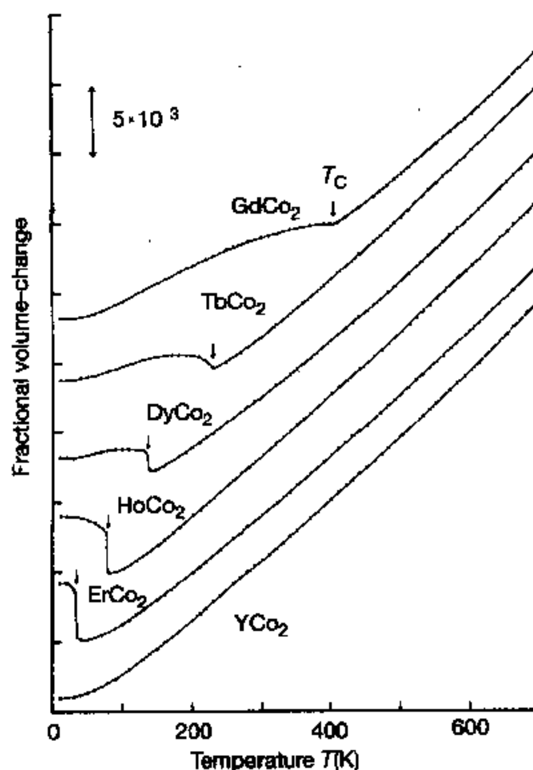


图 10-43 RCo_2 的体积热膨胀曲线(Minakata 等,1976)

ω_s(Buschow 和 Miedema,1973)。

• p. 192 •

10.3.3.2 ACo_2 的性质

Co 的拉夫斯相化合物(ACo_2)只有在 A=R(R:稀土)的情况下才是铁磁性的或者是亚铁磁性的。可以相信,Co 磁矩是由稀土自旋产生的交换场所感生的。图 10-43 表示 RCo_2 的 TE 曲线。所有这些化合物都有一个大的 ω_s 值。在 $DyCo_2$,$HoCo_2$ 和 $ErCo_2$ 中发生的磁相变属于一级相变。因此,它们在 T_c 处发生一个不连续的体积改变。通常认为,在 RCo_2 系统中的大的 ω_s 可以归结为 T_c 以上 Co 磁矩的消失所致(Nakamura,1983)。

10.3.3.3 AMn_2 的性质

RMn_2 型拉夫斯相呈现有趣的磁性,其中包括磁体积效应。它们是:(1)Mn 原子磁矩的发生与 R 组分的本质有关。在 YMn_2(C15),$PrMn_2$(C14),$NdMn_2$(C15),$SmMn_2$(C14),$GdMn_2$(C15),$TbMn_2$(C15)中 Mn 具有大约 $2\mu_B$ 的磁矩,而在 $HoMn_2$(C14)和 $ErMn_2$(C14)中 Mn 没有磁矩(Shiga,1988)。由于 $DyMn_2$ 的复杂的自旋结构,Mn 原子在某些位置具有一个很小的磁矩,而在其他一些位置则完全没有磁矩(Ritter 等,1991)。(2)在 Mn 的位置上具有磁矩的化合物中,Mn-Mn 之间的磁相互作用(负的),R-R 之间的磁相互作用(正的)和 Mn-R 之间的磁相互作用是互相竞争的,并且由于晶体结构的几何特点,反铁

磁 Mn 次晶格本身是完全受抑的。作为一个结果，这些化合物的磁结构非常复杂，还没有完全被理解。YMn_2 化合物基本上是反铁磁的，但是其自旋方向并不共线，而是被螺旋式地调制，调制周期非常长，达 400 Å (Ballou 等，1987；CyWinski 等，1991)。$NdMn_2$ 和 $PrMn_2$ 的自旋结构已由中子衍射确定为复杂的反铁磁自旋结构(Ballou 等，1988)。$TbMn_2$ 是螺旋磁性(Corliss 和 Hastings，1964；Ballou 等，1992)。$GdMn_2$ 的自旋结构还没有确定。

• p. 193 •

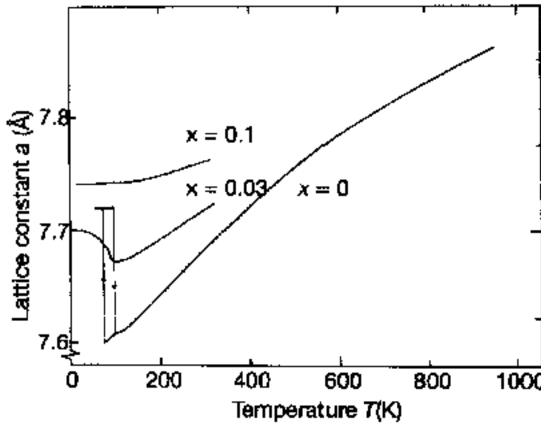


图 10-44　$Y(Mn_{1-x}Al_x)_2$ 的晶格参数的温度关系(Shiga 等，1987)

YMn_2 的 TE 曲线示于图 10-44(Shiga，1988)，在 T_N 点观测到一个大约为 5%的明显的体积改变。其他具有 Mn 磁矩的 RMn_2 化合物都在磁转变温度显示出一个类似的 TE 反常，虽然 ω_s 的大小比 YMn_2 的要小一些。RMn_2 化合物在 T_N 以上的大的体积收缩归结为在 T_N 处 Mn 磁矩的消失所致。值得注意的是 YMn_2 的 α 值在 T_N 以上($T>100K$)通常是很大的，达到 $50\times10^{-6}/K$。当 Mn 被少量的 Al 所替代后，α 的这种增强即会消失，正像从图 10-44 所见到的那样。这样一种有趣的性质已借助于自旋涨落作了解释(Shiga 等，1987)。

10.3.4　其他金属间化合物

许多金属间化合物在稀土元素和过渡金属之间形成，可表示为 R_mT_n。其中一些显示 Invar 型 TE 反常。图 10-45 所示的是 Y_2Fe_{17} 的晶格参数与温度的关系。T_c 以下晶格明显膨胀，即使在室温也产生一个负的 α 值(Givord 和 Lemaire，1974)。某些 R_mCo_n 化合物具有相当大的 ω，虽然其值还没有大到足以抵消通常的晶格膨胀的程度(Buschow 等，1974；Andreev 等，1988)。

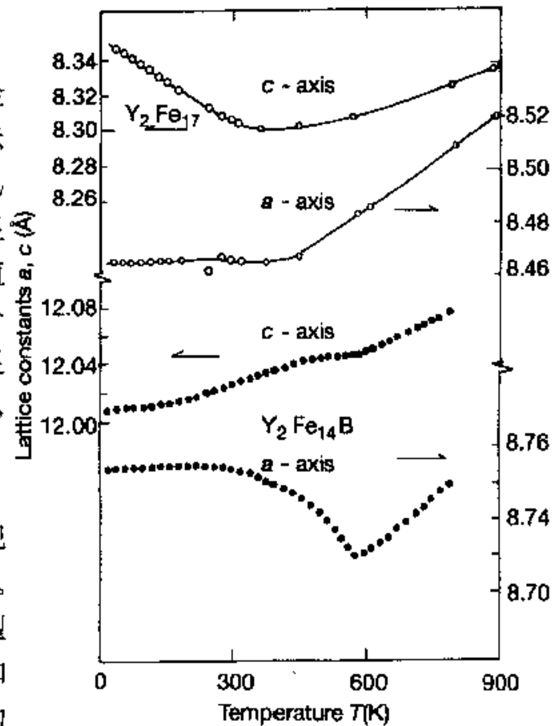


图 10-45　晶格参数的温度关系：
(○)Y_2Fe_{17}(Givord 和 Lemaire，1974)，
(●)$Y_2Fe_{14}B$(Andreev 等，1985)

• p. 194 •

一种优异的永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B$ 的发现开创了富 Fe 三元化合物广泛研究的新局面。它们中的大多数都显示一个明显的 Invar 型 TE 反常。$Nd_2Fe_{14}B$ 本身就具有很大的 ω_s，如图 10-46 所示。$R_2Fe_{14}B$ 的晶格参数与温度的关系已由 Andreev 等人(1985)测量。他们发现，a 轴比 c 轴膨胀得更多一些，正如从图 10-45 所见。类似的 TE 曲线还在 $R_2Fe_{14}C$ 和

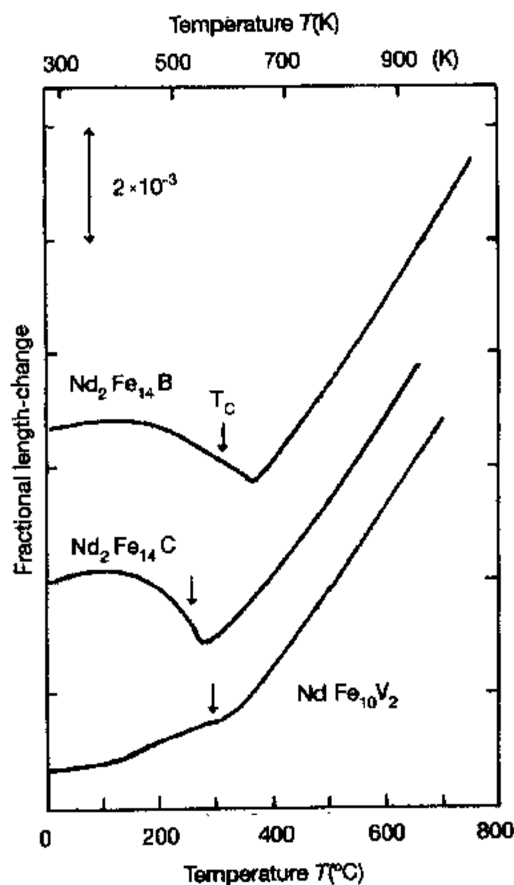


图 10-46 $Nd_2Fe_{14}B$(Buschow,1986),$Nd_2Fe_{14}C$(Buschow,1986)和 $NdFe_{10}V_2$(Buschow,1988)的热膨胀曲线

$RFe_{12-x}T_x$ 中得到,如图 10-46 所示(Buschow,1988)。

10.3.5 弱巡游电子铁磁体

为了对金属磁性有一个基本的理解,已对所谓弱巡游电子铁磁体,诸如 $ZrZn_2$,Ni-Pt 等的磁体积效应进行了广泛的研究。其中大多数都有一个大的磁体积耦合常数。但是,由于比较小的自发磁矩和低的居里温度的缘故,TE 曲线中的反常不是十分明显,虽然在非常低的温度下也给出了一个负的 α。这里我们只给出有关这个题目的二篇综述性文章(Franse,1977;Wohlfarth,1979)。数据和参考文献都可以在这些综述性文章中找到。

10.3.6 非晶态合金

过去 10 年间积累了大量有关金属非晶态材料的数据。富 Fe 的非晶态合金的热膨胀都显示 Invar 型反常,可以说毫无例外。图 10-47 表示金属-类金属非晶态合金 TE 曲线的一些典型例子(Fukamichi 等,1979)。指出下面的事实是很有趣的,居里点、μ_s 和 $\omega_s(0)$等(见图 10-48)表现出与经典的 Invar 合金,如 Fe-Ni 系统的惊人相似。这一事实表明富 Fe 的非晶态合金的局域结构(进而电子结构)与 f.c.c. Fe 合金具有很强的相似性。同样的行为也可在富 Fe 的金属-金属非晶态合金,如 Fe-Zr,Fe-Hf,Fe-Sc,Fe-La,Fe-Y 合金中观测

到(Fukamichi 和 Hiroyoshi, 1985)。非晶态 Invar 合金的磁体积效应已由 Fukamichi (1983)作过评述。

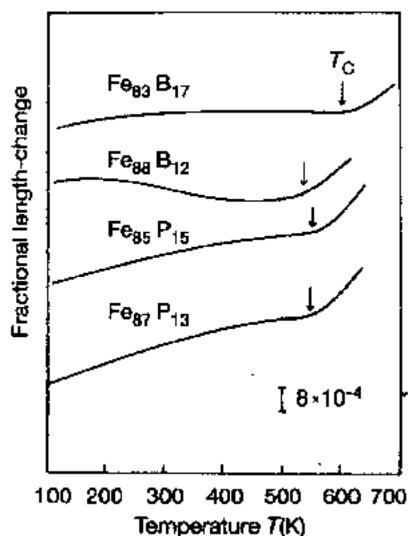


图 10-47 金属-类金属非晶态合金的热膨胀曲线(Fukamichi 等, 1979)

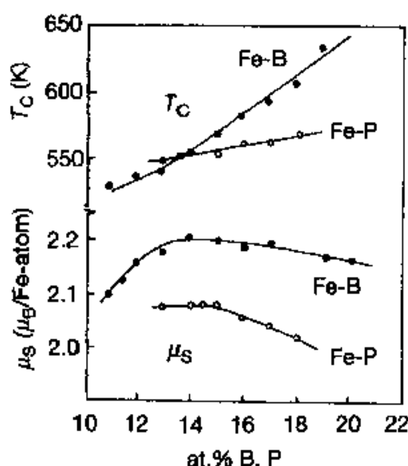


图 10-48 Fe-B 和 Fe-P 非晶态合金的居里温度和在 4.2K 的磁矩的浓度关系 (Fukamichi 等, 1979)

• p. 195 •

10.4 Invar 效应的模型和理论

Invar 效应的机制问题已经广泛研究了几十年,应该说我们还没有达到这个问题的最后解决。解决这个问题的困难可归结为理解过渡金属磁性的困难。自旋涨落理论和自洽能带计算的发展为我们提供了最后解决这个问题的很深的见识。在这一章里,我们将首先从经典的局域模型开始给出铁磁学和磁体积效应理论的一个简短评述,然后介绍金属磁性的现代方面,并在此基础上讨论 Invar 问题。

10.4.1 金属磁性和磁体积效应的简单描述

10.4.1.1 *局域磁矩模型*

在这个长期争论的第一阶段,Invar 问题是基于局域磁矩模型来讨论的。最简单的形式是由分子场近似给出的。在这个近似中利用了最近邻自旋之间的 Heisenberg 相互作用(Bean 和 Rodbell, 1962)。在此基础上,系统的自由能可以作为原子自旋的 z 分量的平均值$\langle S_z\rangle$和分数体积改变 ω 的函数给出,如下:

$$F(\langle S_z\rangle,\omega)=\frac{\omega^2}{2\kappa}-NzJ(\omega)\langle S_z\rangle^2-Nk_BTS' \qquad (10\text{-}18)$$

其中 κ 是压缩率,N 是原子数,z 是最近邻数,J 是最近邻之间的交换积分,S'是自旋自由度的熵。平衡体积由条件 $\mathrm{d}F/\mathrm{d}\omega=0$ 给出。因为在方程(10-18)中只有 $J(\omega)$是与体积相关的量,于是我们有

$$\omega_s = \kappa N z\left(\frac{dJ}{d\omega}\right)\langle S_z\rangle^2 = \kappa C M_s^2 \tag{10-19}$$

式中，M_s 是自发磁化强度，C 是磁体积耦合常数，它可以写成：

$$C = \frac{z}{g^2 N \mu_B^2}\frac{dJ}{d\omega} \tag{10-19a}$$

· p. 196 ·

因此，自发体积磁致伸缩正比于 $dJ/d\omega$ 和 $\langle S_z\rangle^2$。在这个模型中，Invar 合金的大的 ω_s 可归结为一个大的 $dJ/d\omega$ 值，也就是说，归结为一个交换积分的灵敏体积依赖关系和一个大的原子磁矩所致。体积磁致伸缩的分子场近似后来通过考虑自旋-自旋相关效应得到了改善。

$$\omega = C\langle S_i S_j\rangle \tag{10-20}$$

式中，$\langle S_i S_j\rangle$是自旋-自旋相关函数(Callen 和 Callen，1965)。

受迫体积磁致伸缩可以通过将方程(10-20)对磁场微分得到：

$$\frac{d\omega}{dH} = 2\kappa C M_s\left(\frac{dM}{dH}\right) = 2\kappa C M_s \chi_{hf} \tag{10-21}$$

应当指出，对于经典的局域磁矩系统来说，在 0K $d\omega/dH$ 变成 0。但是，在 Fe-Ni Invar 合金中并不是这样(见图 10-21)。已经发现，交换积分的符号和大小不可能用 Bethe 和 Slater 所提出的近邻 3d 壳层上的局域磁矩之间的直接交换作用来解释。并且，现在已经清楚，在过渡金属和合金中的 3d 电子是巡游的，形成一个宽度为几个 eV 的能带。因此，我们必须在巡游电子模型的基础上来讨论 Invar 合金的磁性和磁体积效应。不过，由于电子之间的强的关联效应，在 3d 金属的磁性中自旋涨落起着重要作用。因此，在自旋涨落理论中作为强关联的极限，局域自旋的概念仍然具有某些意义(见 10.4.1.3 节)。

10.4.1.2 巡游电子模型 I：Stoner 模型

Stoner 发展了巡游电子铁磁性的分子场理论。这个理论基于如下假设：(1)每个具有向上或向下自旋的电子都受到一个正比于总磁化强度的分子场的作用，$H_m = \eta M = \eta\mu_B(N_+ - N_-)$，其中 N_+和 N_-分别是具有向上或向下自旋的电子数目。因此，每个电子的能级被移动$\pm(H_m + H_s)\mu_B$。(2)自旋密度的空间涨落忽略不计。原来这个理论是应用于自由电子系统的。在自由电子系统的情况下，态密度与 $\varepsilon^{1/2}$成正比。但是，我们可以利用任何形状的 DOS，$D(\varepsilon)$，而 $D(\varepsilon)$对于向上和向下自旋带应当是相同的。应用 Fermi 分布函数，通过求解下面的方程，我们可以得到磁化强度 $M(T,H)$：

$$M(T,H) = \mu_B(N_+ - N_-) \tag{10-22}$$

$$N = N_+ + N_- \tag{10-23}$$

$$N_\pm = \int_0^\infty D(\varepsilon)\frac{1}{1+\exp[(\varepsilon \mp \eta M\mu_B - \varepsilon_F)/(k_B T)]}d\varepsilon \tag{10-24}$$

在 0K，方程(10-24)由

$$N_\pm = \int_0^{\varepsilon_0^\pm} D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{10-25}$$

给出。式中 ε_0^+ 和 ε_0^- 可表示为

$$\varepsilon_0^+ = \varepsilon_F + \eta M\mu_B,\ \varepsilon_0^- = \varepsilon_F - \eta M\mu_B \tag{10-26}$$

求解这些方程,对应于不同的 η 和 $D(\varepsilon)$我们得到三种类型的解,如图 10-49 所示。图中所示的是 3d 能带被每个原子中多于 5 个电子占据的情形。对于最大的 η 来说,自旋分布被完全极化。因此,Fermi 能级只在次带中存在。我们称这种情形为一个"强的"巡游铁磁体。对于一个中间的 η 值,我们有一个部分极化态("弱"铁磁态),如图 10-49b 所示。在这种情况下主自旋带和次自旋带都只有一部分被占据。最后,对于一个很小的 η 值,我们得到一个顺磁态(图 10-49c)。产生铁磁性的判据为

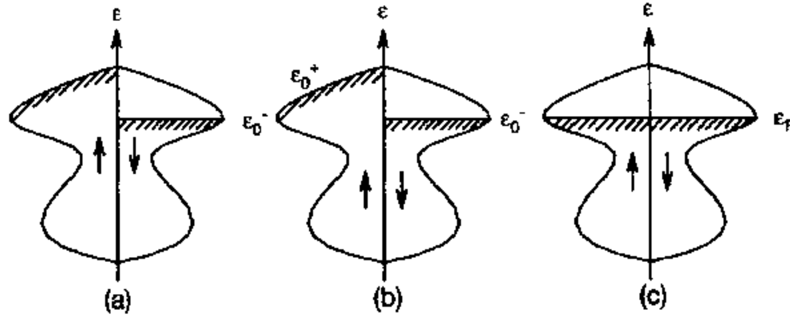


图 10-49 Stoner 铁磁体的态密度和电子占据:(a)"强"铁磁性,(b)"弱"铁磁性,(c)Pauli 顺磁性

$$2\eta\mu_B^2 D(\varepsilon_F) > 1 \tag{10-27}$$

(10-27)式称为 Stoner 判据。

• p. 197 •

0K 的高场磁化率可由 M/H,并且令 $H\to 0$ 得到(Wohlfarth,1962)

$$\chi_{hf}(0) = \left\{\frac{1}{4\mu_B^2}\left[\frac{1}{D(\varepsilon_0^+)} + \frac{1}{D(\varepsilon_0^-)}\right] - \eta\right\}^{-1} \tag{10-28}$$

对于一个"强的"铁磁体来说,因为 $D(\varepsilon_0^+)=0$,我们得到 $\chi_{hf}(0)=0$。

为了讨论磁体积效应,我们把系统的能量变化考虑为磁化强度的函数。基态能量是电子的总动能和由自旋极化引起的交换能的增加之和

$$\begin{aligned} U(M) &= U_K(M) - U_{exc}(M) \\ &= \int_0^{\varepsilon^+(M)} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \int_0^{\varepsilon^-(M)} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon - (1/2)\eta M^2 \end{aligned} \tag{10-29}$$

式中 $\varepsilon^+(M)$和 $\varepsilon^-(M)$满足下面的方程:

$$M = \mu_B\left[\int_0^{\varepsilon^+(M)} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon - \int_0^{\varepsilon^-(M)} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right] \tag{10-30}$$

$$N = \left[\int_0^{\varepsilon^+(M)} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \int_0^{\varepsilon^-(M)} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right] \tag{10-31}$$

当 $U(M)$在 $M>0$ 情况下处于极小时,就会出现自发磁化强度,如图 10-50 所示的那样。动能 $U_K(M)$的增加与 $D(\varepsilon)$有关。对于小的 $D(\varepsilon)$,$U_K(M)$的增加相对于大的 $D(\varepsilon)$来说更快一些,因为,对于小的 $D(\varepsilon)$来说,$\varepsilon^+(M)-\varepsilon^-(M)$更大一些。

• p. 198 •

现在我们来考虑磁体积效应。对于像 3d 能带那样的闭合能带,DOS 与能带宽度 W

成反比，后者随着原子间距离 R 的增加而减小。已经表明对 3d 能带来说，$W \propto R^{-5}$(Heine，1967)。因此，当体积膨胀时，动能的增加会减小，正如同图 10-50 中的点线所示的那样。若交换能(或者换句话说，η)保持不受影响，那么 $U(M)$ 曲线的极小值将移向大 M 值一方，且总的能量会降低。在方程(4-18)中加上一弹性能项 $\omega^2/(2\kappa)$，且相对于分数体积改变来确定平衡条件，我们得到如下的自发体积磁致伸缩(Katsuki 和 Terao，1969)

$$\omega_s(M) = -N\kappa\left(\frac{\mathrm{d}\ln W}{\mathrm{d}\ln V}\right)[U_K(M) - U_K(0)] \tag{10-32}$$

若果真有 $W \propto R^{-5} \propto V^{-5/3}$，则我们有

$$\omega_s = (5/3)\kappa[U_K(M) - U_K(0)] \tag{10-33}$$

对于数值小的 M，$[U_K(M) - U_K(0)]$ 可以写成

$$[U_K(M) - U_K(0)] = \frac{M^2}{4\mu_B^2 D(\epsilon_F)} \tag{10-34}$$

于是，我们得到

$$\omega_s = \frac{5\kappa}{12\mu_B^2 D(\epsilon_F)} M^2 = \kappa C M^2 \tag{10-35}$$

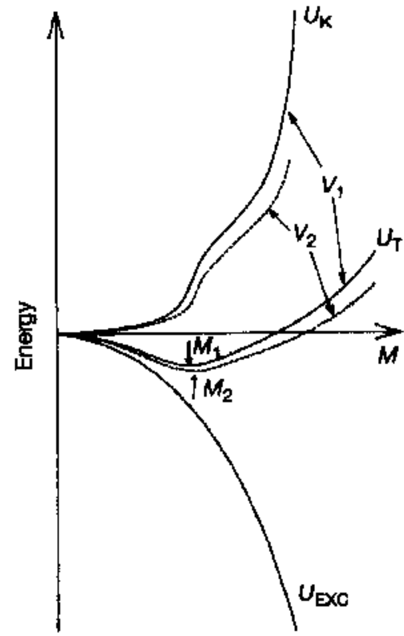


图 10-50 Stoner 铁磁体的能量与磁化强度的关系。U_K：动能。U_{EXC}：交换能。U_T：总能量(----)膨胀了的晶格的 U_K、U_T

这个公式给了我们一个关于 Stoner 铁磁体的磁体积耦合常数 κC 的粗略的估计。利用关于 3d 金属的一些典型数值，即

$$\kappa = 10^{-12}\mathrm{cm/dyne} = 10^{-9}\mathrm{m/N}$$

$$D(\epsilon) = 20\mathrm{rydberg^{-1}atom^{-1}spin^{-1}}$$

我们得到

$$\kappa C \triangleq 7 \times 10^{-8}\mathrm{cm^6emu^{-2}} \triangleq 2 \times 10^{-2}\mu_B^{-2}$$

这个结果可以由下面的事实得到解释，即由自旋极化引起的能量损失可以被体积膨胀减小。不过，在目前的计算中，分子场常数与体积的依赖关系 $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\omega$ 被忽略了。$\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\omega$ 是很难计算的。利用 Slater 的与 $n^{1/3}$(n：电子密度)成正比的交换势，我们得到一个 $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\omega$ 的负的体积依赖关系，它会减小上面所计算的大的 ω_s。由于和交换能相比，动能项对原子间距离更敏感，对于一个 Stoner 铁磁体来说，我们可以期待得到一个正的 ω_s。如在下一节中将要讨论的那样，精确的能带计算结果(Janak 和 Williams，1976)支持了这个结论。

当 M 值比较小时，受迫体积磁致伸缩可以由 $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H = 2\kappa C M_s \chi_{hf}$ 给出。对于一个弱铁磁体来说，χ_{hf} 具有一个有限值，因此，即使在 0K $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H$ 也是有限的。对于一个 0K 的“强”铁磁体来说，磁化强度不可能由外场而引起增加，因此，在 0K $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}H$ 应当是零。

考虑一下在能量与磁化强度的关系曲线中存在的 HS 态和 LS 态是很有意思的。我们假设一个 DOS 曲线如图 10-51a 所示，在能带顶有一个很陡的峰；顺磁态的 Fermi 能级位于这个峰以下。那么，当两个 Fermi 能级(主带和次带)位于低 DOS 部分时，动能随 M 的增加而引起的增加就会很快。在 Fermi 能级达到主自旋带的高密度部分以后，增加的速率

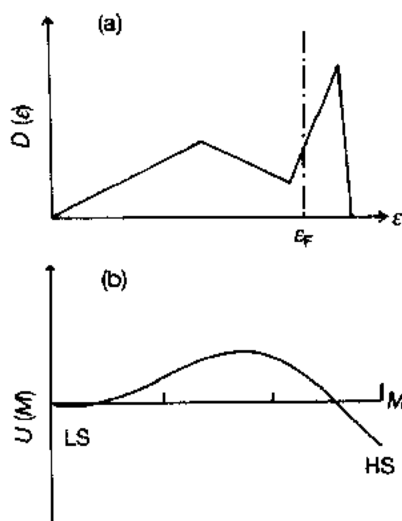


图 10-51 (a)一个 3d 能带和 Fermi 能级的模型，它适用于 Invar 型热膨胀反常。在这个例子中有 7 个电子占据能带。(b)从上述 DOS 得到的作为磁化强度函数的总能量，存在两个极小值，分别对应于 HS 态和 LS 态

会慢慢减小。选择一个适当 η 值，我们可以得到在 U 与 M 的关系曲线上出现两个极小值，如图 10-51 所示。应当指出，在这种情况下，LS 和 HS 态之间的能量差是相当小的。

• p. 199 •

方程(10-20) (10-24)给出了一个有限温度下的 $M(T)$ 的解。居里温度可以由条件 $M(T_c)=0$ 得到。有人指出，对于一个为计算的 DOS 导致正确自发磁化强度数值的分子场常数 η，却给出了一个比实验值要高得多的居里温度(Gunnarsson，1976)。另一个困难是得不到对于大多数铁磁金属中的强铁磁体所预期的大的自发体积磁致伸缩。例如，对 b. c. c. Fe 所作的精确的能带计算表明，由于能带极化而引起的体积膨胀大到百分之几，但是，在 Fe 的居里温度却没有观测到这么大的体积膨胀(Shiga，1981)。所有这些事实表明，Stoner 理论没有正确地描述巡游电子铁磁体在居里点 T_c 以上的电子状态。在 T_c 处没有大的体积改变是可以解释的，只要假设 3d 能带的有限劈裂在 T_c 并不改变，而且在 T_c 以上继续存在局域磁矩。为了解决这些困难，在 Stoner 理论中被忽略了的自旋涨落效应必须予以考虑。

10.4.1.3 巡游电子模型 Ⅱ：自旋涨落效应

很长一段时期以来，人们认为关于 3d 电子磁性的局域磁矩模型和巡游电子模型是矛盾的。其实，只要注意到自旋密度的空间分布，我们便可以看到，除以 0K 以外，这两种模型并不是互相排斥的。图 10-52 表示一个纯局域磁矩铁磁体和一个现实的 3d 金属铁磁体通过能带计算得到的 3d 自旋密度的空间分布。在前一种情况下，二个原子之间的中间区域既没有电子，也没有自旋。而在后一种情况下，即使是在两个相邻原子之间的中心区域，也存在一个有限的电子密度和自旋密度。但是，在两种情况下，自旋密度分布的总体轮廓并无太大差别。



图 10-52 自旋密度空间分布的图示：( )局域磁矩铁磁体；(----)强相关巡游电子铁磁体

• p. 200 •

与此相反，在高温下，特别是在 T_c 以上，自旋密度分布的轮廓是彼此完全不同的。对

于一个纯局域模型来说，顺磁态可以用刚性局域磁矩的动态变向来描述。另一方面，在 Stoner 模型中顺磁态是以不出现自旋极化为特征的，因此，是以在整个样品中不出现自旋密度为特征的。这是一种与实际相差甚远的情形。实际情况是介于二者之间，可以通过引入自旋涨落的概念来描述，其图像可以形象地示于图 10-53。在这个图像中，在 T_c 以上自旋密度保持有限而形成一种动态自旋涨落。与纯局域磁矩不同，在一个 Wigner-Seitz 单胞中自旋密度的均方值(以下我们称之为 $\langle S_L^2\rangle$)随温度而改变。Moriya(如 1985)在他的关于 3d 电子磁性的统一理论中指出，随着电子-电子相关强度的不同，$\langle S_L^2\rangle$ 有几种不同的温度依赖关系，正如图 10-54 中所示的那样。在强相关极限内，如曲线(b)所示，$\langle S_L^2\rangle$ 在很宽的温度范围几乎保持一个常数。我们称这种极限为局域磁矩极限。按照自旋涨落理论，在弱铁磁极限(Moriya 和 usami，1980)，$\langle S_L^2(T=T_c)\rangle$ 减小到 $(3/5)\langle S_L^2(T=0)\rangle$。

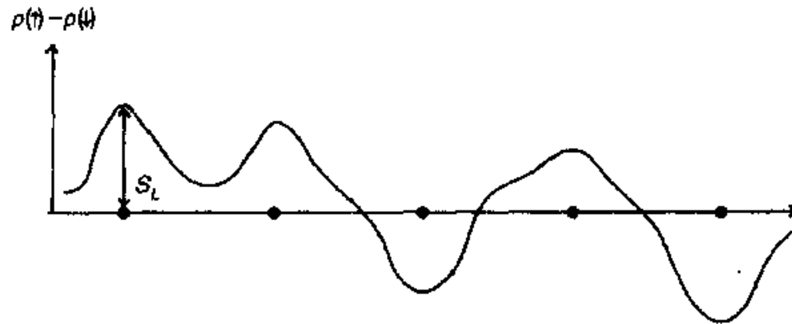


图 10-53　强相关巡游电子铁磁体的自旋涨落的图示。S_L 表示局域自旋密度

在这种图像中，在强相关极限下在 T_c 处没有大的体积改变的事实，可用一个 3d 能带的自旋极化，并且在 T_c 以上仍然有效保持这种极化来解释。另一方面，在弱的巡游电子铁磁体中，在低温下常常可以观测到大的负 α(见 Franse，1977)，这可以归结为随温度增加到 T_c 而引起的能带极化减小所致，虽然，这种减小的速率比起从 Stoner 模型所期待的要小些。假设有一种如图 10-54 中曲线(c)所表示的类型，即在 0K 有一个大的磁矩，但 $\langle S_L^2\rangle$ 迅速减小，那么随着温度的升高，我们可以期待一个相当大的体积减小。我们曾经指出，这正是 Invar 型合金的情形(Shiga 和 Nakamura，1969)。

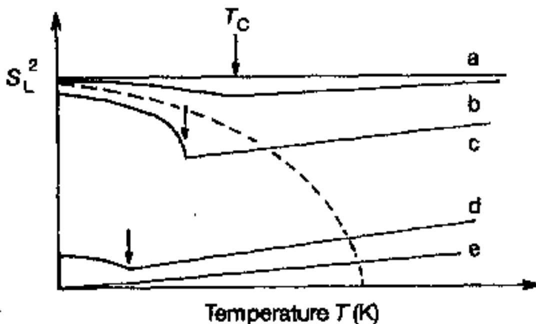


图 10-54　局域自旋涨落幅度的温度关系的一些例子：(a)局域磁矩，(b)强相关极限，(c)Invar 型，(d)弱巡游电子铁磁体，(e)交换增强的 Pauli 顺磁体。虚线代表一个 Stoner 铁磁体

• p. 201 •

自旋涨落理论曾经成功地被用来解释弱铁磁材料的自发体积磁致伸缩(Moriya 和 Usami，1980)。为了讨论在强的或者中等关联系统中的磁体积效应，提出了一个唯象的理论。其中，对巡游特性和局域特性都作了考虑(Shiga，1981)。在这个理论中，磁体积改变 ω_m 可以写成

$$\omega_m = k\sum m_i^2 + k'\sum\langle m_i m_j\rangle \qquad (10\text{-}36)$$

式中 $m_i(=2S_L)$是在位置 i 的局域磁矩，其大小是可变的；$\langle m_i m_j\rangle$是相关函数。第一项表示由于能带极化引起的体积膨胀。第二项表示由于相邻局域磁矩相对取向的改变所引起的体积变化。ω_m 本身并不是一个可直接测量的量。自发体积磁致伸缩由下式给出

$$\begin{aligned}\omega_s(T) &= \omega_m(T) - \omega_m(T > T_c)\\ &= k[m^2(T) - m^2(T > T_c)] + k'\langle m_i m_j\rangle\end{aligned} \qquad (10\text{-}37)$$

注意到总的磁化强度可表示为 $M(T) = \sum m_i$，我们得到

$$\frac{d\omega}{dH} = 2M(T)[k\chi_d(T) + k'\chi_{sw}(T)] \qquad (10\text{-}38)$$

其中 χ_d 是由于能带极化而引起的 Stoner 磁化率，χ_{sw}是自旋波对高场磁化率的贡献。因为 $\chi_{sw}(0)=0$，因此，$\chi_{hf}=\chi_d$。我们可以通过从实验上测量 0K 的 χ_{hf}和 $d\omega/dH$ 来计算 k。同时，如果已知自旋波色散常数 D，我们还可以计算 χ_{sw}，进而计算 k'。分析某些典型的铁磁体，如 Fe，Ni 和 Fe-Ni Invar 的数据后证明 k 的数量级为 $10^{-8}\text{cm}^6\text{emu}^{-2}$或者 $10^{-2}\mu_B^{-2}$，这和理论值具有相同的数量级。对这些材料来说，可以得出结论，$k' \ll k$，这表明对磁体积耦合的主要贡献是第一项。

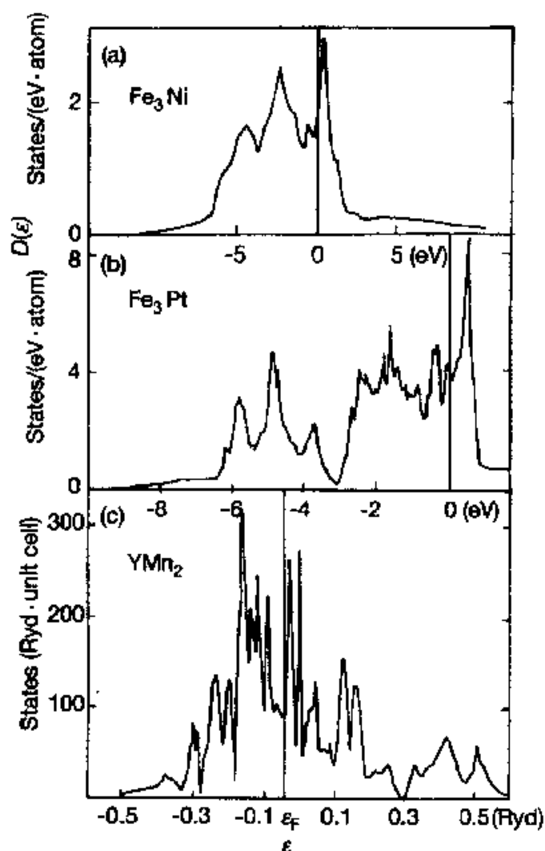


图 10-55　典型 Invar 合金在顺磁态的态密度曲线：(a)Fe_3Ni(Williams 等，1983)；(b)Fe_3Pt(Podgorny，1991)；(c)YMn_2(Asano 和 Ishida，1988)

10.4.2　有关 Invar 问题的理论

到目前为止，为了解释 Invar 问题，已提出了大量的理论模型。我们不想在这里介绍这些理论的历史发展，而是主要讨论到目前为止关于这个问题的一些概念，然后对至今所提出的各种典型模型给出一些评述。

· p. 202 ·

10.4.2.1　基态性质：能带计算

金属和化合物的电子结构计算技术的发展为我们提供了关于电子结构的可靠信息而不需要引入任何可调参数。对于铁磁材料来说，现在已经能够从理论上来计算它们的磁性基态性质，诸如自发磁矩，以及磁化强度的压力关系等。计算结果与实验值符合得非常好(如见 Andersen 等，1977)。但是，对于像 Fe-Ni 合金那样的无序合金来说，由于缺乏周期性而很难进行第一原理的计算。为了获得有关 Fe-Ni Invar 的信息，Williams 等用无参数自洽能带计算方法计算了一个假设的有序 Fe_3Ni 合金的顺磁态和铁磁态的电子结构(Williams 等，1983)。顺磁态的 DOS 曲线示于图 10-55a。这个结果的一个特点是 Fermi

能级正好位于 3d 能带顶的一个尖峰的下面。考虑到由于自旋极化引起的能量改变，我们可以期待在能量与磁矩的关系曲线中，将出现二个极小值，就像曾在 10.4.1.2 节中所讨论的那样。实际上 LS 和 HS 的解在计算总能量与原子间距的关系时已经得到。Moruzzi(1990)精炼了这种计算，并得到了作为 Wigner-Seitz 半径的函数的总能量以及 Fe 和 Ni 原子的原子磁矩，如图 10-56 所示。从这个图中我们发现，一个 LS 态的解在体积较小的一方。应当指出，LS 态的激发能是非常小的，1mRy≙160K。自发磁矩曾被确定为 $1.53\mu_B$，这比 $Fe_{65}Ni_{35}$的($\mu=1.7\mu_B$)略微小一些。我们还可以从这个图来估算磁化强度与体积的关系，并且得到 $d\ln M/(d\ln V)=8$。利用该 Invar 合金的体积弹性模量的实验值 $B=10^{12}$dyne cm^{-2}($=10^{11}Nm^2$)，那么，当 $M=1300emu/cm^3$ 时，我们得到 $d\ln M/dP=-8\times10^{-3}$kbar，或者 $d\omega/dH \triangleq 10.4\times10^{-9}$/Oe($=1.3\times10^{-10}A^{-1}m$)。很有意思的是，这些值非常接近 $Fe_{65}Ni_{35}$ Invar 的实验值，虽然两者在成分上是相当不同的。

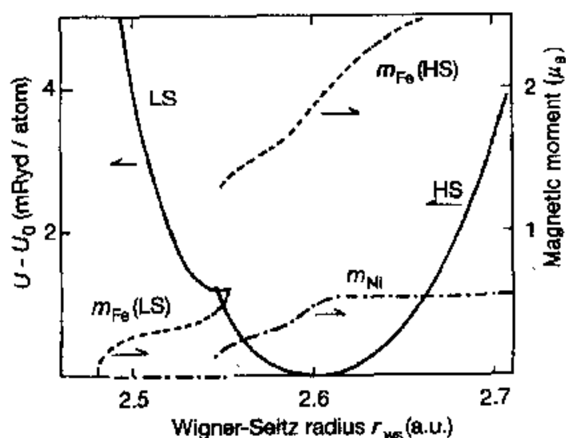


图 10-56 对 Fe_3Ni 计算的总能量和磁矩与 Wigner-Seitz 半径 r_{ws}的关系(Moruzzi 1990)。HS：高自旋态解；LS 低自旋态解

• p. 203 •

Podgorny(1991)对有序的 Fe_3Pt 合金完成了一个类似的计算。他得到平均原子磁矩为 $1.95\mu_B$，$d\ln M/dP=-7.62\times10^{-3}GPa^{-1}$，或 $d\omega/dH=1.1\times10^{-9}$Oe($=1.4\times10^{-11}A^{-1}m$)。这些值与有序 $Fe_{72}Pt_{28}$合金的实验值相当一致。并且，这两种典型的 Invar 合金之间特有的差别，Fe-Ni 系统(弱铁磁性)中小的原子磁矩和大的 $d\omega/dH$，以及 Fe_3Pt(强铁磁性)的大的原子磁矩和小的 $d\omega/dH$，都可以用这些计算来说明。因此，我们得出的结论是，这种从头做起的能带计算可以解释 Invar 合金基态性质的基本特性。

为了讨论 Invar 合金，特别是 Fe-Ni 合金的电子结构与浓度的关系，还需要一些其他的技术。在这方面，相干势近似(CPA)是非常有用的。Hasegawa 和 Kanamori(1971)首先将 CPA 计算应用于 f.c.c. Fe-Ni 合金。尽管这种计算中包括了某些参数，如原子内的电子排斥能和一个纯 f.c.c. 3d 金属的 DOS，但是计算的结果非常好地解释了孤立原子磁矩和 γ 的特征浓度关系。Hasegawa 和 Kanamori 的计算表明，在富 Ni 区主能带完全被电子占据(在一种强的铁磁态)。接近 Invar 区时，主能带中出现少量的空隙(在一种弱铁磁态)。最后，铁磁态突然消失。按照这些作者的观点，χ_{hf}也就是 $d\omega/dH$ 和 γ 的迅速增加可以被归结为出现了一种弱铁磁态。另一方面，许多实验工作者提出反平行磁矩的共存是这些数值反常增加的起因。Jo(1976)用 CPA 考查了这种可能性，他的计算表明，一个非常少量的但是具有相当大数值的反平行磁矩在铁磁性刚好消失之前的一个有限浓度范围内是可以共存的。因为这些 CPA 计算是不带参数的，所以不可能评判他们争论的本质。

10.4.2.2 有限温度理论：自旋涨落

一个正确的讨论磁化强度、热膨胀和其他热力学性质温度关系的方法应当以自旋涨

落理论为基础。但是，除了弱巡游铁磁体外，一个完全自洽的理论至今还没有建立起来。Hasegawa(1981)曾经将他的有限温度自旋涨落理论，结合函数积分法和他在CAP计算中所使用的对于f.c.c.金属的一个模型DOS曲线，应用于Fe-Ni系统。他计算了局域自旋涨落的平方振幅$\langle S_L^2\rangle$与温度的关系。计算表明对于纯Ni来说$\langle S_L^2\rangle$几乎保持不变，而在富Fe合金中$\langle S_L^2\rangle$明显减小，这就意味着在Invar区会出现一个大的ω_s。Kakchashi也曾经利用他自己关于自旋涨落理论的近似方法计算了平均磁矩、孤立的局域磁矩、γ、热膨胀、晶格常数(Kakehashi，1981a)、$d\omega/dH$以及体积弹性模量(Kakechashi，1982)等的温度关系和浓度关系。这些计算都对f.c.c.金属假设了一个DOS模型，其特征是在3d能带顶有一个尖锐的峰(Hasegawa和Kanamori，1971；Kakehashi，1981 b)。用适当的参数(如原子内的库仑积分)来拟合实验值。两个计算的最重要的结果是，在Invar浓度范围内$\langle S_L^2\rangle$随温度升高而明显减小，从而导致一个相当大的体积收缩，正如在图10-54c中所表示的那样。

• p.204 •

最后，我们来叙述在Invar合金的有限温度理论中所取得的一些发展。Kakehashi(1983和1988a)发展了一种局域环境效应的有限温度理论，并将它应用于Invar合金。他计算了作为最近邻Fe原子数的函数的Fe和Ni的局域磁矩的浓度关系和温度关系，并成功地解释了在Invar成分范围内在高温下超精细场的分布为什么那么宽。(见图10-30b)。Kakehashi还讨论了在富Fe的f.c.c.合金中一个自旋玻璃相存在的可能性。

Mohn等人(1991)曾将被Wagner(1989)发展的自旋涨落唯象理论应用于Invar合金。他们从原子有序Fe_3Ni合金的作为体积和磁矩的函数的总等能线确定了自由能的Landau膨胀参数，热膨胀、T_c的压力效应以及高场磁化率等与实验结果达到了很好的一致。

10.4.2.3 *理论考虑的总结*

产生大ω_s的条件可以归纳如下：(1)自发磁矩应当相当大，至少大于每个原子$1\mu_B$，而磁状态相对于非磁状态的稳定性必须很低。换句话说，铁磁态和非铁磁态之间的能量差应当很小。这样，我们就可以期待局域磁矩的大小随着温度升高到T_c会有明显的减小[如图10-54中曲线(c)所示]，结果出现一个大的ω_s。(2)这样一种不稳定的铁磁(或反铁磁)态，当DOS曲线在能带顶具有一个尖峰，且Fermi能级在此峰的下面，Stoner条件刚好满足(见图10-51)时就可以实现。

这些条件在Fe_3Ni和Fe_3Pt中可以找到(见图10-55a和b)。此外还知道，某些拉夫斯相化合物，如显示Invar热膨胀的RCo_2，$ZrFe_2$和YMn_2(见图10-55c)的电子结构也符合这些条件。

10.4.3 对至今提出的各种模型的评价

如上所述，Invar合金的最基本的特征，即大的ω_s可以用现代能带计算和自旋涨落理论半定量解释。但是，仍然有许多没有很好理解的问题。到目前为止已经提出了相当数目的模型来解释Invar效应。下面我们将从现代电子论的观点对各种模型作出某些评价。

· p. 205 ·

10.4.3.1 局域磁矩模型和潜反铁磁性

现在已经清楚，局域磁矩模型的经典图像在描述过渡金属和合金的磁性时是不能接受的。就磁体积效应而言，为了要解释大的 ω，必须假定一个大的 $dJ/d\omega$。基于这一假定，这个模型很明显可以解释大部分 Invar 问题，但是很难借助于现代理论来证明这个大的 $dJ/d\omega$。自旋涨落理论告诉我们，对大的 ω_s 的主要贡献来自于局域自旋密度的减小，而不是原子之间相互作用的体积依赖关系。从实验上来说，Fe-Ni 合金的晶格常数在高温下向下偏离线性行为（图 10-17）支持了这种观点。中子散射（Collins，1965）和光电子发射实验（Kisker 等，1987，见图 10-37）也支持了在局域自旋极化程度方面的这种变化。

为了解释 0K 的大 $d\omega/dH$ 和对 Slater-Pauling 曲线的偏离，Kondorsky 和 sedov（1960）引入了部分反铁磁自旋排列（潜反铁磁性）。虽然这些现象在 Invar 问题中是相当次要的效应，但是部分反铁磁性的概念作为 Fe-Ni Invar 合金低温反常的一种可能机制一直保留着。

10.4.3.2 二 γ-Fe 态模型

为了解释 Invar 合金的热膨胀和热力学性质，Weiss（1963）提出了一种很有吸引力的模型，假定在 f.c.c. 晶格中的 Fe 原子具有两个电子态。一个是 γ_1（低自旋）态，具有小的磁矩和小的原子体积，另一个是 γ_2（高自旋）态，具有大的磁矩和大的原子体积。每个态的能级与浓度有关。他认为在 Invar 成分，基态是 γ_2，达到 γ_1 态的激发能是相当小的。小的热膨胀可以解释为从具有较大的体积的 γ_2 态向具有较小体积的 γ_1 态热激发的结果。原来的模型没有考虑磁有序，所以不可能与 TE 曲线符合得很好。Matsui 等人改善了这种模型，他们考虑了 γ_2 态的交换劈裂和在 γ_1 态中的能级分布。通过选择适当的参数已经得到了计算的和实验的 TE 曲线之间相当好的一致。当然，符合得好也并不总是证明模型的正确性。在基态，某些证据支持了随着电子浓度的降低而发生的从 HS 态向 LS 态的跃迁。例如，在 Fe-Ni 和 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ 系统中所看到的平均超精细场的突然减小（见图 10-32）。但是，在有序的 Fe_3Pt 以及 $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ 系统中，在临界浓度附近，却观测到超精细场的一个很宽的分布，这指出还存在一个中间自旋态（在 HS 态和 LS 态之间）。

这种模型主张 LS 态的 Schottky 型热激发，而忽略自旋涨落的集体激发。很难在金属磁性的现代理论基础上证明这种想法。按照作者的观点，似乎在体积和磁矩空间总等能线具有二个极小值的系统中，自旋涨落的激发可能与 Schottky 型相差不大。

· p. 206 ·

10.4.3.3 某些其他模型

Shimizu 和 Hirooka（1968）以及 Mizoguchi（1968）首先用 Stoner 模型同时假设一个 f.c.c. Fe-Ni 合金的 DOS 解释了自发磁化强度在接近 Invar 成分的突然减小。Shimizu（1978）考虑浓度涨落后改进了这种模型。为了解释 Fe-Ni Invar 合金的其他一些反常，他假设在 Invar 区铁磁相和反铁磁相共存。就基态性质而言，Stoner 模型是合适的，但是对于描述过渡金属的电子态来说，目前的刚带近似是过于简单了。

还有许多模型强调 Fe-Ni Invar 合金中的磁的不均匀性(如 Kachi 和 Asano,1969;Schlosser,1971;Rechenberg 等,1973;Menshikov,1989)。但是,我们应当记住,磁的不均匀性是 Fe 磁矩不稳定性的一个结果。在 Invar 浓度,具有大磁矩的铁磁基态和非磁态或 LS 态(或具有反平行耦合的 HS 态)之间的能量差是非常小的。因此,Fe 原子的磁的状态对于浓度,或者说对于局域环境是相当敏感的,这就导致了化学不均匀性影响的加强。从原子有序 Fe_3Pt 中非常明显的 Invar 效应来看,Fe-Ni Invar 合金中的这种不均匀性效应是相当次要的。

为了理解 Invar 问题,Kim(1988)和 Silin 等人(1991)还提出了由电-声子相互作用引起的声子反常所起的重要作用。

10.4.4 遗留问题

10.4.4.1 热退磁反常和隐激发

一个没有解决的问题是热磁曲线的减小,它比磁子激发要快一些(见图 10-5)。Ishikawa 等人(1979)提出存在一种隐激发,这种隐激发不易为中子散射所检测,但却可以引起一个附加的磁化强度的减小。Nakai(1983)指出这可以归结为 Stoner 激发。似乎这种类型的激发会伴随有体积的改变,并且和中子速度相比具有一个比较低的弛豫速率,就像 Ishikawa 等人(1979)所假设的那样。这个问题似乎和下面将要讨论的声子色散反常有关。

10.4.4.2 弹性常数和声子色散反常

对于经典的 Invar 合金来说,与任何弹性常数相关的形变模型在居里温度以下都表现出相当的软化。通过分析体积弹性模量和 $d\omega/dH$ 的温度关系,体积弹性模量的软化可解释为体积磁致伸缩的一种逆效应(Shiga 等,1990)。体积弹性模量的软化还在自旋涨落理论的基础上,从理论上得到了确定(Kakehashi,1982)。另一方面,切变模量的软化至今还没有在巡游电子理论的基础上进行很好的解释,虽然 Hausch 和 Warlimont(1973)曾利用经典局域磁矩模型并采用一条修正的 Bethe-Slater 曲线对此作了一些说明。

注意到下面的事实是有意思的,即和切变声子模相反,从中子散射确定的 C_L 在居里温度 T_c 以下并不出现软化(见图 10-36)。这表明随体积改变而引起的晶格畸变软化的机制要求一个有限的时间,并且这个时间要比中子的通过时间长一些。我们相信,这种机制与 Fe-Ni Invar 合金在低温下 C_L 的突然增加有关。

• p.207 •

10.4.4.3 低温反常和弛豫现象

Fe-Ni Invar 合金的许多物理性质在低温下出现反常,如 χ_M 的骤然减小(见图 10-7)和 $d\omega/dH$ 的迅速降低。这些已由 Rancourt 等人(1989)作了评述。通常这些现象被归结为反铁磁性(Yamada 等,1980)或者 Fe 磁矩的部分反平行排列(Zähres,1988)的并存,虽然并没有从微观上的直接证明。纵向模量 C_L 在低温下突然增加的机制也已联系其他低温反常进行了讨论,并且表明,体积弹性模量在低温下的增加可以解释为 $d\omega/dH$ 减小的结果,

虽然前者的起始温度反而比后者的起始温度还要高一些(Shiga 等,1991)。起始温度的这种差别可以归结为在磁体积耦合中存在一个弛豫过程。由非弹性中子散射所决定的纵向声子色散不存在软化这一点可以借助于这种思路来理解。但是令人惊奇的是弛豫速率谱出现一个非常大的分布,从受迫体积磁致伸缩(Schlosser 等,1971)的蠕变现象中的 10^3s 到中子散射中的 10^{-12}s。

作为结论,我们可以说 Invar 合金的静态性质基本上可以用巡游电子磁性理论来解释。另一方面,在包括弛豫现象在内的动态性质方面至今仍然有许多费解的问题。

10.5 致　　谢

作者感谢 H. Wada 博士给予的有意义的讨论,感谢他认真阅读了该文的原稿。

10.6 参考文献

Abd-Elmeguid, M. M., Micklitz, H. (1989a), *Physica B 161*, 17.

Abd-Elmeguid, M. M., Micklitz, H. (1989b), *Phys. Rev. B 40*, 7395.

Abd-Elmeguid, M. M., Hobuss, U., Micklitz, H., Huck, B., Hesse, J. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 4796.

Abd-Elmeguid, M. M., Schleede, B., Micklitz, H. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 72*, 253.

Andersen, O. K., Madsen, J., Poulsen, U. K., Jepsen, O., Kollar, J. (1977), *Physica B 86–88*, 249.

Andreev, A. V., Deryagin, A. V., Zadvorkin, S. M., Terent'ev, S. V. (1985), *Fiz. Tverd. Tela. 27*, 1641; Engl. transl. in: *Sov. Phys. Solid State 27*, 987.

Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Zadvorkin, S. M., Tarasov, E. N. (1988), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 94*, 218; Engl. transl. in: *Sov. Phys. JETP 67*, 771.

Asano, H. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 27*, 542.

Asano, S., Ishida, S. (1988), *J. Phys. F. 18*, 501.

Ballou, R., Deportes, J., Lemaire, R., Nakamura, Y., Ouladdiaf, B. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 70*, 129.

Ballou, R., Deportes, J., Lemaire, R., Ouladdiaf, B. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3487.

Ballou, R., Brown, P. J., Deportes, J., Markosyan, A. S., Ouladdiaf, B. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 104–107*, 935.

Bartel, L. C., Edwards, L. R., Samara, G. A. (1972), *AIP Conf. Proc. No. 5*, p. 482.

Bazhanova, N. V. (1964), *Fiz. Met. Metalloid 17*, 774.

Bean, C. P., Rodbell, D. S. (1962), *Phys. Rev. 126*, 104.

Belov, K. P., Svirina, E. P. (1966), *Sov. Phys. Solid State 8*, 967.

Berkowitz, A. E., Donahoe, F. J., Franklin, A. D., Steijn, R. P. (1957), *Acta Met. 5*, 1.

Böni, P., Shirane, G., Grier, B. H., Ishikawa, Y. (1986), *J. Phys. Soc. Japan 55*, 3596.

Buschow, K. H. J. (1986), *J. Less-Common Met. 118*, 349.

Buschow, K. H. J. (1988), *J. Less Common Metals 144*, 65.

Buschow, K. H. J., Miedema, A. R. (1973), *Solid State Commun. 13*, 367.

Buschow, K. H. J., Miedema, A. R., Brouha, M. (1974), *J. Less Common Metals 38*, 9.

Cadeville, M. C., Loegel, B. (1973), *J. Phys. F 3*, L115.

Callen, E., Callen, H. B. (1965), *Phys. Rev. 139*, A455.

Caporaletti, O., Graham, G. M. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 22*, 25.

Carbone, C., Sohal, G. S., Akai, H., Kisker, E., Wassermann, E. F. (1989), *Solid State Commun. 72*, 1111.

Caudron, R., Meunier, J., Costa, P. (1974), *Solid State Commun. 14*, 975.

Chikazumi, S. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 113.

Chikazumi, S., Mizoguchi, T., Yamaguchi, N. (1968), *J. Appl. Phys. 39*, 939.

Cochrane, R. W., Graham, G. M. (1970), *Can. J. Phys. 48*, 264.

Collins, M. F. (1965), *Proc. Phys. Soc. 86*, 973.

Collins, M. F., Forsyth, J. B. (1963), *Phil. Mag. 8*, 401.

Collins, M. F., Jones, R. V., Lowde, R. D. (1962), *J. Phys. Soc. Japan 17*. Sup. B-III, 19.

Corliss, L. M., Hastings, J. M. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1051.

Crangle, J., Hallam, G. C. (1963), *Proc. Phys. Soc. A 272*, 119.

Cywinski, R., Kilcoyne, S. H., Scott, C. A. (1991), *J. Phys. Condens. Matter 3*, 6473.

Dubinin, S. F., Teplouchov, S. G., Sidorov, S. K., Azyumov, Yu. A., Syromyatnikov, V. N. (1980), *Phys. State. Sol. (a) 61*, 159.

Dunne, D. P., Wayman, C. M. (1973), *Met. Trans. 4*, 137.

Endoh, Y., Noda, Y. (1979), *J. Phys. Soc. Japan 46*, 806.

Franco, H., Rechenberg, H. R. (1985), *J. Phys. F 15*, 719.

Franse, J. J. M. (1977), *Physica B + C 86*, 283.

Fukamichi, K. (1983), in: *Amorphous Metallic Alloys:* Luborsky, F. E. (Ed.). London: Butterworth, p. 317.

Fukamichi, K., Hiroyoshi, H. (1985), *Sci. Rep. RITU A 32*, 154.

Fukamichi, K., Saito, H. (1972), *Phys. State. Sol. (a) 10*, K 129.

Fukamichi, K., Masumoto, T., Kikuchi, M. (1979), *IEEE Trans. Mag. 15*, 1404.

Givord, D., Lemaire, R. (1974), *IEEE Trans. Mag. 10*, 109.

Goman'kov, V. I., Kozis, E. V., Mokhov, B. N. (1976), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 70*, 327; Engl. transl. in: *Sov. Phys. JETP 43*, 170.

Gonser, U., Nasu, S., Kappes, W. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 244.

Grazhdankina, N. P., Bersenev, Yu. S., Zainullina, R. I. (1984), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 87*, 537; Engl. transl. in: *Sov. Phys. JETP 60*, 307.

Gunnarsson, O. (1976), *J. Phys. F. 6*, 587.

Hasegawa, H. (1981), *J. Phys. C 14*, 2793.

Hasegawa, H., Kanamori, J. (1971), *J. Phys. Soc. Japan 31*, 382.

Hausch, G. (1974a), *J. Phys. Soc. Japan 37*, 819.

Hausch, G. (1974b), *J. Phys. Soc. Japan 37*, 824.

Hausch, G. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 92*, 87.

Hausch, G., Török, E. (1977), *Phys. Stat. Sol. (a) 40*, 55.

Hausch, G., Warlimont, H. (1971), *Phys. Lett. 36 A*, 415.

Hausch, G., Warlimont, H. (1972), *Z. Metallk. 63*, 547.

Hausch, G., Warlimont, H. (1973), *Acta Met. 21*, 401.

Hausch, G., Török, E., Mohri, T., Nakamura, Y.

(1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 157.
Hayase, M., Shiga, M., Nakamura, Y. (1971), *J. Phys. Soc. Japan 30*, 729.
Hayase, M., Shiga, M., Nakamura, Y. (1973), *J. Phys. Soc. Japan 34*, 925.
Hayashi, J. F. (1962), Memoir College *Sci. Univ. Kyoto 30*, 39.
Heine, V. (1967), *Phys. Rev. 153*, 637.
Ishikawa, Y., Hoshino, S., Endoh, Y. (1967), *J. Phys. Soc. Japan 22*, 1221.
Ishikawa, Y., Onodera, S., Tajima, K. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 183.
Ishio, S., Takahashi, M. (1985), *J. Magn. Magn. Mater 50*, 271.
Janak, J. F., Williams, A. R. (1976), *Phys. Rev. B 14*, 4199.
Jellinghaus, W., de Andrés, M. P. (1960), *Ann. Phys. 5*, 187.
Jo, T. (1976), *J. Phys. Soc. Japan 40*, 715.
Kachi, S., Bando, Y., Higuchi, S. (1962), *Jpn. J. Appl. Phys. 1*, 307.
Kachi, S., Asano, H. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 27*, 536.
Kakehashi, Y. (1981 a), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 2236.
Kakehashi, Y. (1981 b), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 2251.
Kakehashi, Y. (1982), *J. Phys. Soc. Japan 51*, 3183.
Kakehashi, Y. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 37*, 189.
Kakehashi, Y. (1988 a), *Phys. Rev. B 38*, 474.
Kakehashi, Y. (1988 b), *Phys. Rev. B 38*, 12051.
Katsuki, A., Terao, K. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 26*, 1109.
Kawarazaki, S., Shiga, M., Nakamura, Y. (1972), *Phys. Stat. Sol. (b) 50*, 359.
Kim, D. J. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 74*, L 255.
Kisker, E., Wassermann, E. F.. Carbone, C. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 178.
Komura, S., Lippmann, G., Schmatz, W. (1974), *J. Appl. Cryst. 7*, 233.
Kondorsky, E. I., Sedov, V. L. (1958), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 35*, 845; Engl. transl. in: *Sov. Phys. JETP 35*, 586.
Kondorsky, E. I., Sedov, V. L. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 331s.
Köster, W., Braun, E. (1959), *Ann. Phys. (Leipzig) 4*, 66.
Kouvel, J. S., Wilson, R. H. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 435.
Kussmann, A., Jessen K. (1958), *Arch. Eisen. 9*, 585.
Kussmann, A., Rittberg, G. G. (1950), *Z. Metallk. 41*, 470.
Leger, J. M., Loriers-Susse, C., Vodar, B. (1972), *Phys. Rev. B 6*, 4250.
Ling, H. C., Owen, W. S. (1983), *Acta Met. 31*, 1343.
Masumoto, H. (1931), *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 20*, 101.
Masumoto, H. (1934), *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 23*, 265.
Masumoto, H., Kikuchi, M., Nakayama, T. (1983), *Trans. JIM 24*, 42.
Matsui, M., Adachi, K. (1989), *Physica B 161*, 53.
Matsui, M., Adachi, K., Chikazumi, S. (1980), *J. Appl. Phys. 51*, 6319.
Matsumoto, M., Kaneko, T., Fujimori, H. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 26*, 1083.
McCain, W. S., Maringer, R. E. (1965), *Battelle Memorials Inst. DMIC Memorandum*, p. 207.
Menshikov, A. Z. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 205.
Menshikov, A. Z. (1989), *Physica B 161*, 1.
Minakata, R., Shiga, M., Nakamura, Y. (1976), *J. Phys. Soc. Japan 41*, 1435.
Miyazaki, T., Ando, Y., Takahashi, M. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 60*, 219.
Mizoguchi, T. (1968), *J. Phys. Soc. Japan 25*, 904.
Mohn, P., Schwarz, K., Wagner, D. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 3318.
Mokhov, B. N., Goman'kov, V. I., Makarov, V. A., Sakharova, T. V., Nogin, N. I. (1977), *Zh. Eksp. Teor. Fiz. 72*, 1833; Engl. transl. in: *Sov. Phys. JETP 45*, 962.
Moriya, T. (1985), *Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnets*. Berlin: Springer Verlag, p. 153.
Moriya, T., Usami, K. (1980), *Solid State Commun. 34*, 95.
Moruzzi, V. L. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 6939.
Müller, J. B., Hesse, J. (1983), *Z. Phys. B 54*, 43.
Muraoka, Y., Shiga, M., Nakamura, Y (1976), *J. Phys. Soc. Japan 40*, 905.
Muraoka, Y., Kimura, S., Shiga, M., Sumiyama, K., Nakamura, Y. (1979), *J. Phys. Soc. Japan 46*, 1665.
Murayama, S., Ikeda, D., Miyako, Y., Nishiyama, K., Nagamine, K., Yamazaki, T., Dumpich, G., Wassermann, E. F. (1989), *Physica B 161*, 39.
Nakai, I. (1983), *J. Phys. Soc. Japan 52*, 1781.
Nakamura, Y. (1976), *IEEE Trans. Mag. 10*, 113.
Nakamura, Y. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 829.
Nakamura, Y., Takeda, Y., Shiga, M. (1968), *J. Phys. Soc. Japan 25*, 287.
Nakamura, Y., Shiga, M., Takeda, Y. J. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 27*, 1470.
Nakayama, T., Kikuchi, M., Fukamichi, K. (1980), *J. Phys. F 10*, 715.
Ono, F., Asano, M., Tanaka, R., Endo, S. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 90–91*, 737.
Oomi, G., Mori, N. (1981), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 2924.
Pauthenet, R., Maruyama, H., Yamada, O. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 835.
Pearson, W. B. (1958), *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. London: Pergamon Press, p. 640.
Petrenko, N. S., Popov, V. P., Finkel, V. A. (1974), *Phys. Lett. 47 A*, 471.
Podgorny, M. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 11300.
Rancourt, D. G., Chehab, S., Lamarche, G. (1989), *J. Magn. Magn. Mater. 78*, 129.
Rancourt, D. G., Hargraves, P., Lamarche, G. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 87*, 71.
Rechenberg, H. (1990), *Hyp. Int. 54*, 683.
Rechenberg, H., Billard, L., Chamberod, A., Natta, M. (1973), *J. Phys. Chem. Solids 34*, 1251.
Ritter, C., Kilcoyne, S. H., Cywinski, R. (1991), *J. Phys. Condens. Matter 3*, 727.

Saito, H. (Ed.) (1978), *Physics and Applications of Invar Alloys*, in: *Honda Memorial Series on Materials Science*. Tokyo: Maruzen, p. 513.
Saito, H., Fukamichi, K. (1971), *Trans. JIM 12*, 68.
Sayers, C. M. (1979), *J. Phys. F 9*, 123.
Schlosser, W. F. (1971), *J. Phys. Chem. Solids 32*, 939.
Schlosser, W. F., Graham, G. M., Meincke, P. P. M. (1971), *J. Phys. Chem. Solids 32*, 927.
Shiga, M. (1967), *J. Phys. Soc. Japan 22*, 539.
Shiga, M. (1973), *AIP Conf. Proc. No. 18*, p. 463.
Shiga, M. (1981), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 2573.
Shiga, M. (1988), *Physica B 149*, 293.
Shiga, M., Nakamura, Y. (1969), *J. Phys. Soc. Japan 26*, 24.
Shiga, M., Nakamura, Y. (1979), *J. Phys. Soc. Japan 47*, 1446.
Shiga, M., Nakamura, Y. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 40*, 319.
Shiga, M., Kosaka, M., Nakamura, Y. (1972), *Phys. Stat. Sol. (b) 50*, 351.
Shiga, M., Satake, T., Wada, Y., Nakamura, Y. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 51*, 123.
Shiga, M., Wada, H., Nakamura, H., Yoshimura, K., Nakamura, Y. (1987), *J. Phys. F 17*, 1781.
Shiga, M., Makita, K., Uematsu, K., Muraoka, Y., Nakamura, Y. (1990), *J. Phys. Condens. Matter 2*, 1239.
Shiga, M., Makita, K., Uematsu, K., Muraoka, Y., Nakamura, Y. (1991), *J. Phys. Condens. Matter. 3*, 3577.
Shigematsu, T., Kanaizuka, T., Kosuge, K., Shiga, M., Nakamura, Y., Kachi, S. (1975), *Phys. Lett. 53 A*, 385.
Shimizu, M. (1978), *J. Phys. Soc. Japan 45*, 1520.
Shimizu, M., Hirooka, S. (1968), *Phys. Lett. 27 A*, 530.
Shirakawa, Y. (1939), *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 27*, 485.
Silin, V. P., Zverev, V. M., Thon, M., Wagner, D. (1991), *Phys. Lett. A 154*, 45.
Stoelinga, J. H. M., Gersdorf, R., de Vries, G. (1965), *Physica 31*, 349.
Sumiyama, K., Shiga, M., Nakamura, Y. (1973), *J. Phys. Soc. Japan 35*, 469.
Sumiyama, K., Shiga, M., Nakamura, Y. (1976a), *J. Phys. Soc. Japan 40*, 996.
Sumiyama, K., Shiga, M., Tachi, K., Nakamura, Y. (1976b), *J. Phys. Soc. Japan 40*, 1002.
Sumiyama, K., Shiga, M., Kobayashi, Y., Nishi, K., Nakamura, Y. (1978), *J. Phys. F 8*, 1281.
Sumiyama, K., Shiga, M., Morioka, M., Nakamura, Y. (1979), *J. Phys. F. 9*, 1665.
Sumiyama, K., Shiga, M., Nakamura, Y. (1983a), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 111.
Sumiyama, K., Shiga, M., Nakamura, Y. (1983b), *Phys. Stat. Solidi (a) 76*, 747.
Suzuki, T., Ido, H. (1982), *J. Phys. Soc. Japan 51*, 3149.
Tajima, K., Endoh, Y., Ishikawa, Y., Stirling, W. G. (1976), *Phys. Rev. Lett. 37*, 519.
Tajima, K., Böni, P., Shirane, G., Ishikawa, Y., Kohgi, M. (1987), *Phys. Rev. B 35*, 274.
Tanji, Y. (1971), *J. Phys. Soc. Japan 31*, 1366.
Tanji, Y., Asano, H., Moriya, H. (1973), *Sci. Rep. RITU A 24*, 205.
Tino, Y., Maeda, T. (1968), *J. Phys. Soc. Japan 24*, 729.
Wada, H., Muraoka, Y., Shiga, M., Nakamura, Y. (1985), *J. Phys. Soc. Japan 54*, 4761.
Wada, H., Shiga, M. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 104–107*, 1925.
Wagner, D. (1989), *J. Phys. Condens. Matter 1*, 4635.
Wasserman, E. F. (1990), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5: Buschow, K. H. J., Wohlfarth, E. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 237–322.
Wasserman, E. F. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 100*, 346.
Wayne, R. C., Bartel, L. C. (1968), *Phys. Lett. 28 A*, 196.
Weiss, R. J. (1963), *Proc. Phys. Soc. 82*, 281.
Werner, S. A., Wiener, E., Gürmen, E., Arrott, A. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 1363.
White, G. K. (1965), *Proc. Phys. Soc. 86*, 159.
Williams, A. R., Moruzzi, V. L., Gelatt, Jr., C. D., Kübler, J. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 88.
Wohlfarth, E. P. (1962), *Phys. Lett. 3*, 17.
Wohlfarth, E. P. (1976), *J. Phys. F 6*, L59.
Wohlfarth, E. P. (1979), *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 120.
Yahagi, S., Kusaka, K., Kato, T. (1980), *Denki-Seiko 51*, 80 (in Japanese).
Yamada, O., Pauthenet, R., Picoche, J. C. (1980), *C. R. Acad. Sci. 291*, B 223.
Yamada, O., Maruyama, H., Pauthenet, R. (1983), in: *High Field Magnetism:* Date, M. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 97.
Yokota, M., Kogasa, N., Kondo, T., Sato, K. (1982), *Bull. Japan Inst. Met. 21*, 260 (in Japanese).
Zähres, H., Acet, M., Stamm, W., Wassermann, E. F. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 72*, 80.
Zatoplyayev, A. K., Menshikov, A. Z. (1990), *Phys. Met. Metall. 70, No. 2*, 65.
Ziebeck, K. R. A., Webster, P. J., Brown, P. J., Capellmann, H. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 36*, 151.

一般阅读资料

Capellman, H. (Ed.) (1986), *Metallic Magnetism*, in: *Topics in Current Physics*. Heidelberg: Springer.
Chikazumi, S. (1979), *Invar Anomalies*, in: *J. Magn. Magn. Mater. 10*, 113.
Gignoux, D. (1991), *Magnetic Properties of Metal Systems*, in: *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, Volume 3 A of this Series.
Magnetoelasticity in Transition Metals and Alloys, in: *Proc. Int. Symp. on Magnetoelasticity in Transition Metals and Alloys, Nagoya, 1982:* Shimizu, M., Nakamura, Y., Franse, J. J. M. (Eds.). Reprinted from *Physica B & C 119*, Nos. 1 and 2 (1989). Amsterdam: North-Holland.
Nakamura, Y. (1976), *The Invar Problems*, in: *IEEE*

Trans. Mag. 12, 278.

Proc. Int. Symp. on Magnetoelasticity and Electronic Structure of Transition Metals, Alloys, and Films, Duisburg, 1989: Wassermann, E. F., Usadel, K., Wagner, D. (Eds). Reprinted from *Physica B 161,* Nos. 1–3 (1989). Amsterdam: North-Holland.

Saito, H. (Ed.) (1978), *Physics and Applications of Invar Alloys,* in: *Honda Memorial Series on Materials Science.* Tokyo: Maruzen.

The Invar Problem, in: *Proc. Int. Symp. on the Invar Problem, Nagoya, 1978:* Freeman, A. J., Shimizu, M. (Eds.). Reprinted from *J. Magn. Magn. Mater. 10,* Nos. 2 and 3 (1979). Amsterdam: North-Holland.

Wassermann, E. F. (1986), *INVAR: Moment-volume Instability in Transition Metals and Alloys,* in: *Ferromagnetic Materials,* Vol. 5: Buschow, K. H. J., Wohlfarth, E. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 237–322.

Wassermann, E. F. (1991), *The Invar Problem,* in: *J. Magn. Magn. Mater. 100,* 346.

11 磁记录材料

Hartmut Hibst and Ekkehard Schwab
BASFAG, Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany
(罗河烈 译　孙 克 校)

目 录

符号与缩语表

α	角
β	角
λ	波长

b.c.c.	体心立方
DAT	数字音频磁带
DC	直流
DLC	类钻石碳
f.c.c.	面心立方
h.c.p.	六角密堆积
HDTV	高清晰度电视
kfci	每英寸千磁通变化
ME	金属蒸发
MIG	缝隙中金属
MP	金属颗粒
MR	磁电阻
PA	聚芳族聚酰胺(polyaramid)
PEN	聚乙烯-2,6-萘亚甲基(polyethylene-2,6-naphthalate)
PET	聚乙烯对酞(polyethyleneterephthalate)
PI	聚酰亚胺(polyimide)
PZC	零电荷点
TEM	透射电子显微镜
tpi	每英寸磁道数

11.1 磁记录

磁记录是使用记录磁头在磁记录介质内写入磁化强度图纹作为信息存储。用同一或另外记录磁头可从磁化强度图纹读出所储存的信息。磁记录是大规模存储电子信息的通用技术,它是目前用量最大的磁性材料之一;又是试听消费品和专用电子器件发展的关键技术之一。磁带、软盘和硬盘形式的磁存储介质在模拟或数字音频、视频和数字数据记录方面都有大量和广泛的应用。磁记录介质的年工业产值约 150 亿美元,其中视频介质约占 50%;音频介质约占 20%;数字记录介质约占 30%(10%为硬磁盘;20%为软数据记录介质)(Lueck 和 Gilson,1990)。

工业继续发展的目标是增加存储信息的密度。从 20 世纪 30 年代发明颗粒磁带到磁性薄膜介质,磁记录介质在每单位面积或体积的记录密度和可靠性方面都得到了迅速的发展。磁记录能达到十分高的信息存储密度,在材料领域占有主要的地位。

目前市场上所有磁记录介质都由底板(片)上分布磁存储层所组成。磁带和软盘一般用 6—80μm 厚的聚乙烯对酞(PET)作基片,硬磁盘用 1—2mm 厚的 Al-Mg 盘作基板材料。磁性存储层可以是均匀分散在黏合剂中的颗粒磁性材料,也可以是 30—300nm 厚的磁性薄膜。

目前的信息存储是以纵向磁记录原理为基础的(Mee 和 Daniel,1987—1989)。在此情况下,磁化强度向量的方向是与底片的表面平行的,如图 11-1 所示。用磁头记录和读出介质中磁化强度图纹。纵向磁记录使用环形磁头。环形磁头由软磁材料、磁头芯(例如,用铁氧体)和非磁性材料小缝隙所组成。磁芯上绕有线圈。线圈所通的电流在磁芯中产生磁场,它在磁头的缝隙区域发散出来。模拟记录时,信号在磁头线圈中产生相应变化的电流。数字记录时,磁头线圈中类阶梯变化的电流存储为二进制信息。在记录和读出两种情况下,

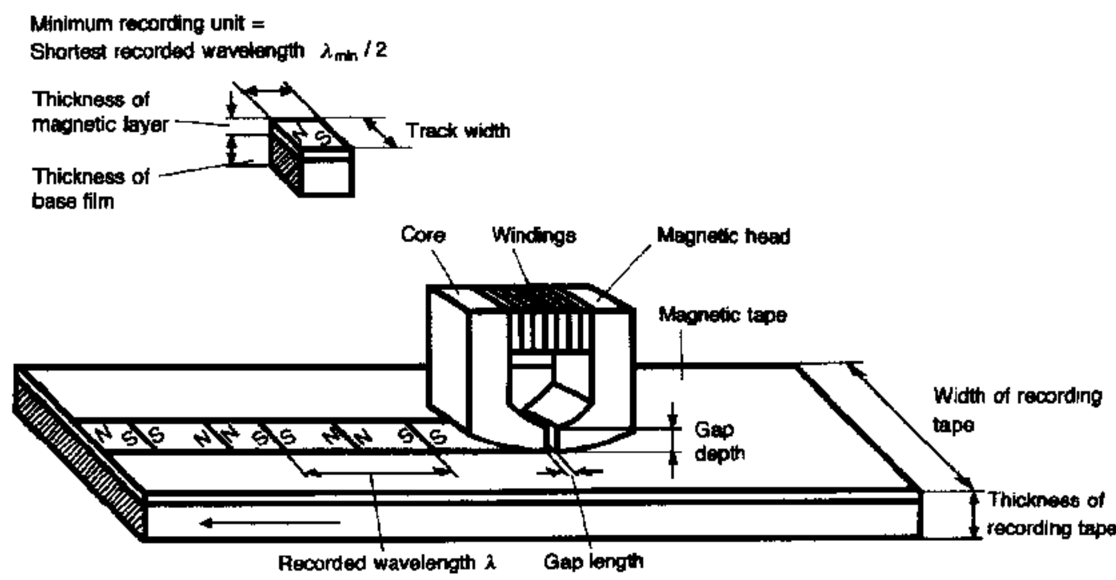


图 11-1 纵向磁记录原理;在磁记录介质上用磁头写入要记录的信号。摘自 Hirota(1991)

磁头接近介质，并以一定速度作相对移动。记录过程中，磁头缝隙的边缘磁场（散磁场）使磁存储层的磁性子单元（介质中的颗粒或薄膜中的晶粒）的磁化强度沿磁场方向取向，而在磁存储层中产生小磁化区域。它的极性交叠变化，和磁头的信号电流一一对应。记录波长 λ 与记录电流的频率以及介质运动的速度有关。数字记录的位长是波长的一半。散磁场经过后，介质中有磁化强度残留下来。反过来，读出过程中，磁头从磁化区域散发出来的磁通感应出磁的变化，产生相应的电压。

· p. 214 ·

按照 Faraday 定律，移动经过已磁化材料，感应磁头的信号输出与磁头读出的磁化强度（通量）的变化率成正比。因此，如磁头和记录介质之间的相对速度增加，则信号也增加。

为了同一目的，有几种可能优化介质的本征参数。比较明显的是选择高比饱和磁化强度材料或增加记录层中材料的体积百分比，使剩余磁化强度（代表外磁场经过后的磁化强度）增高，对提高信号输出有利。尤其是增高在介质记录方向的剩余磁化强度，这表示沿磁头的磁场方向有相对高的剩磁，即有高的剩磁与饱和磁化强度的比率。可以将磁性子单元的易轴沿介质相对磁头运动的方向取向来实现。

第二组参数与两个邻近记录磁畴间的过渡区的长度有关，如图 11-2 所示。过渡区长度短，磁化强度的梯度就陡，使信号输出增大。为了做到这一点，要求磁性颗粒或晶粒具有一致的开关性能（开关场分布窄）是很重要的。实现这个目标的一种方法是保证单畴尺寸的磁性子单元的磁性分布范围要窄。此外，高相对剩磁也会减小开关场分布。

· p. 215 ·

如果磁层的矫顽力（代表将磁化强度降至零所需的磁场）足够大，可以抵抗两邻近磁畴的自退磁时，高密度存储更要求过渡区长度短，因为它与最大的记录密度成反比。

矫顽力的大小由磁各向异性和磁化强度反转机制所决定。而最大可能使用的矫顽力又由记录磁头所能产生的最大磁场强度所决定。一般可用减薄层厚来减小数字记录的过渡区长度。也可用较低剩磁的磁层，即降低磁层内的退磁场使过渡层变窄。另一方面，剩磁又要足够高，以便能产生足够高的感应信号。如磁层很薄时，尤其如此。记录层内磁性单元的尺寸必须比记录波长小很多，否则，由于长度-损失效应，可观察到过渡区变宽。在薄膜介质中，锯齿形磁畴的锯齿振幅也是如此。见图 11-2。

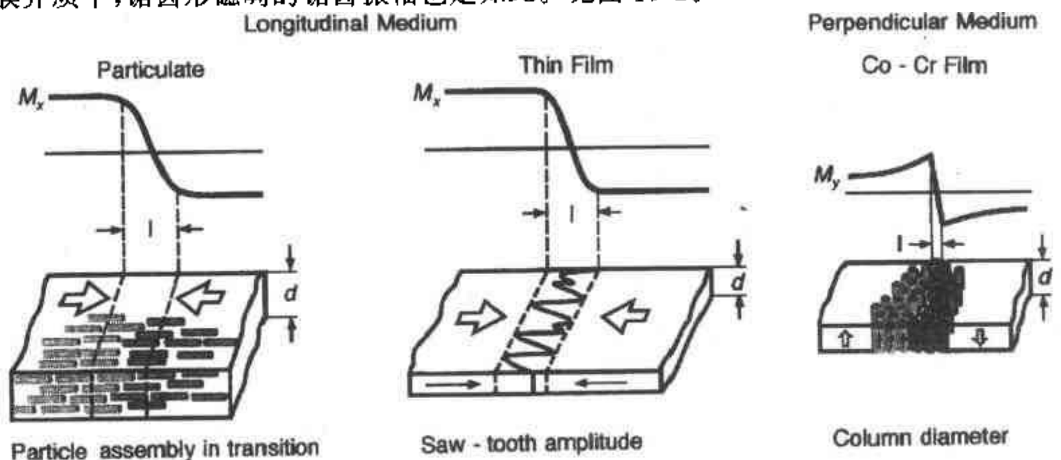


图 11-2　纵向和垂直记录层厚度为 d 的位过渡长度 l 的限制。M_x 是膜面内记录方向的磁化强度，而 M_y 是垂直膜面的磁化强度。摘自 Judy(1990)

概括起来，要得到窄过渡区长度(进而，有高信号输出和高记录密度)，记录介质的四个参数是重要的：

—高矫顽力；

—薄记录层；

—窄开关场分布；

—高相对剩磁。

• p. 216 •

理想的高信号输出，应结合低噪声水平。所有介质噪声的主要来源是由于所有记录介质中颗粒性所产生的所谓颗粒噪声。当磁头移经介质时，每一个类似磁偶子的磁性子单元，都能使磁头内感应出电压。这种效应与颗粒尺寸成正比，较小颗粒产生较低噪声电压。此外，读出噪声由介质成分的任何不规则性或写入的位结构(例如，磁性薄膜的锯齿过渡区的不规则性)所产生。

这样，高密度存储要求用均匀和薄的层厚，单位体积内具有许多单畴尺寸的磁性孤立的子单元(颗粒或晶粒)的磁介质。此外，需要有好的重写性能(重写新数据会减少原有信号的剩磁)。为了保证写入后磁化强度随温度的变化不大，磁层必须不包含对温度不稳定的任何部分。另外，要求有极小的磁致伸缩。数字记录还要减小峰移，峰移系指脉冲位置的变化，它是位密度、间隔或其他能引起脉冲峰变化的参数的函数。对高密度记录，介质表面十分光滑以及缺陷密度低也是很重要的。最后，介质需具有好的抗腐蚀性能以及磁介质和磁头发生摩擦作用时稳定的性能。在许多情况下，只有平衡多种互相矛盾的记录要求才能得到最佳的记录性能。

为了制备感应磁头(Shibaya，1988；Jagielinski，1989，1990)，要用软磁材料，它的特征是高磁导率、低矫顽力和低剩磁。由于写入过程磁头要在介质中产生强磁场，磁头材料要有高饱和磁化强度。还要求磁头的缝隙小和在与高密度有关的最大频率时写入和读出的效率高。从 Permalloy(Ni-Fe)开始发展音频的磁头铁芯材料。视频系统早期的磁头材料包含 Alperm(Fe-Al)和 Sendust(Fe-Si-Al)。它们都使用大块材料。进一步发展，使用铁氧体材料，它的高频特性好。目前，在这个领域内使用氧化物介质和铁氧体磁头相结合的方法已趋成熟。

高密度记录介质要用较高矫顽力的磁性材料，能使高矫顽力的介质充分磁化的高饱和磁通密度磁头材料又开始受到注意。但要在宽频范围内处理信号时，由于这种材料的高导电性，就不能用这样的大块材料。现已察觉到，使用薄膜材料代替单或多组元大块材料已是明确的趋向。由于磁化强度转动的速度快，薄膜有宽频记录的能力；又由于磁道较窄，它的记录密度也高些。为了进一步减小涡流损耗，以改善频率性能，薄膜磁头由化学沉积 Permalloy 厚膜发展到 Sendust/SiO_2 多层膜。为了能在含高矫顽力金属颗粒或斜入射蒸发薄膜的磁带上记录，要使用 Sendust 薄膜和铁氧体组成的缝隙中包含金属(MIG)的混合磁头。除 Sendust 外，还发展了其他的，如以钴为基的非晶合金的高饱和磁通密度的材料。目前，磁头材料研究的焦点是多层材料和重复周期为数纳米、十分薄的薄膜人工超晶格结构组成的材料。

• p. 217 •

由于磁电阻(MR)磁头(Jagielinski，1990)的结构简单，甚至在低磁头/介质速度下也

能产生高信号振幅，从而引起人们广泛兴趣。与感应磁头相比，这种磁头的灵敏度要比通常所用磁头的约高 10 倍。MR 磁头利用磁层电阻是外磁场函数变化的效应。磁电阻层应有大的磁电阻(为了增强信号)、小磁化强度(可以减小退磁场和得到高灵敏度)、单轴各向异性(为了控制磁结构)、难向矫顽力小(为了减少 MR 磁滞)、低磁致伸缩(为了减少应力诱导各向异性)和低电阻(为了得到大磁阻)。与感应磁头的情况相同，它也要求有好的抗磨损和抗腐蚀性能。20—40nm 厚的 Permalloy($Ni_{81}Fe_{19}$)膜层是目前最好的 MR 材料，它的磁电阻大约为 2.5%。近来已在 Fe/Cr(Barnas 等，1990)等多层膜中发现巨磁电阻效应，可以预测，这些材料会对将来的 MR 磁头的发展产生很大的影响。

11.2 早期磁记录的回顾

1897 年 Valdemar Poulsen 发明了电声机(Telegraphon)，在 1900 年巴黎博览会上公开表演读出记录在 1mm 直径的铁磁钢丝上、线速度为 2m/s 的声音(Poulsen，1900)。稍后使用 0.05mm 厚、3mm 宽的钢带。这样，Oberlin Smith 在 1888 年设想的磁声记录原理得到了实现。所用钢的矫顽力只有 40 Oe(=3.2kA/m)，即，它是一种比较软的磁性材料。以后，使用同样低矫顽力的含钨的钢。1940 年 Kelsall 在美国发明了磁性录音机(Nesbitt 和 Kelsall，1940)，这种仪器在含 32%—62%Co 和 6%—16%V 的铁合金组成的金属带上记录语言。改变合金的成分和随后的热处理，可产生矫顽力高达 80kA/m、防锈的磁信息存储介质。现今存储介质所得到的矫顽力值也是 80kA/m。

• p. 218 •

第二次世界大战前不久，德国发展了一种以后为全世界采用的新型磁带。Fritz Pfleumer 所进行的工作使 1934 年 AEG 和 BASF(当时为 I.G.染料工业的一部分)经营的磁声记录系统得到共同发展。这种仪器使用的磁带是在塑料薄膜上涂布分散有磁性铁颗粒的黏合材料层。片基和黏合剂都含有赛璐璐乙酸脂(cellulose acetate)。1934 年所用的磁性材料是由碳酸铁 $Fe(CO)_5$ 气态热分解得到的羰基铁。第一次使用铁金属粉的磁带含有 3—5μm 直径的十分大的球形颗粒。由于羰基铁的大颗粒体积，导致有不希望的高背底噪声。不到 1 年，用较细的 Fe_3O_4 磁粉代替了这种颗粒。1949 年后，使用针状 γ-Fe_2O_3，CrO_2，钴改性氧化铁和金属磁粉，磁记录介质得到了重要的更进一步的改进。现今还使用少量小片状的钡铁氧体颗粒(Hibst，1987，1988)。70 年代末，市场上最早出现薄膜介质，同时发展成硬磁盘应用的主导介质，并已渗透到高密度视频记录的介质市场。

11.3 磁　　粉

11.3.1 引言

1990 年磁粉的世界产量接近 80 000 吨，从体积讲，它在无机颜料的大家族中只占很小的部分(*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*，1992)。然而，它们形成数十亿元磁记录介质商务的基础，而磁记录介质主要用作磁信息存储的载体。为了充分满足这种应用的要求，它们要具备许多磁性和胶体化学方面的性能。最后，尤其对高密度存储介质，单

个颗粒的尺寸是个日渐重要的参数。所有类型的磁粉大都是矫顽力在25--150kA/m之间的硬磁材料。要根据使用磁粉的特定记录系统而选定矫顽力的准确数值。一般规律是，较高的记录密度要用较高的矫顽力。记录层的剩磁，常常选用尽可能高的数值，这要求磁粉具有高比饱和磁化强度。同时要求记录层的高分子黏合剂系统中磁粉的填充体积百分比高。高分子/颗粒的组成要满足机械性能的要求，这使磁粉的浓度受到只能占有约为40%体积的限制。所有磁粉颗粒尺寸都是亚微米级，目前针状类型的下限尺寸是长度为0.1μm。小片状颗粒的尺寸可以小些。在11.3.6节将讨论最小可能的颗粒尺寸的物理方面的考虑。对高质量的磁粉来说，小颗粒尺寸加上窄磁性分布，即通常所谓用开关场分布来表示的参数是极端重要的。五种得到广泛应用的不同材料是γ-Fe_2O_3氧化物、钴改性γ-Fe_2O_3氧化铁、二氧化铬、金属铁和钡铁氧体磁粉。图11-3给出它们的典型的TEM(透射电子显微镜)照片。表11-1为这些颗粒所能达到的磁性和几何性能的范围。

表11-1 磁记录颗粒的性能范围

	γ-Fe_2O_3	CrO_2	CoFe	MP	BaFe
Specific surface area (m^2/g)	15—50	15—40	20—50	30—60	25—70
Particle length(nm)	270—500	190—400	150—400	120—300	500—200[b]
Particle volume($10^{-5}\mu m^3$)	30—200	10—100[a]	5—100	3—45	2—90
Coercivity (kA/m)	20—35	25—75	35—75	75—160	50—150[c]
Specific saturation magnetization(Am^2/kg)	73—75	76—84	70—80	125—170	55—60
Density(g/cm^3)	4.8	4.8	4.8	6.0	5.3

[a] Total volume including nonmagnetic surface; [b] platelet diameter; [c] pure barium ferrite up to 400kA/m.

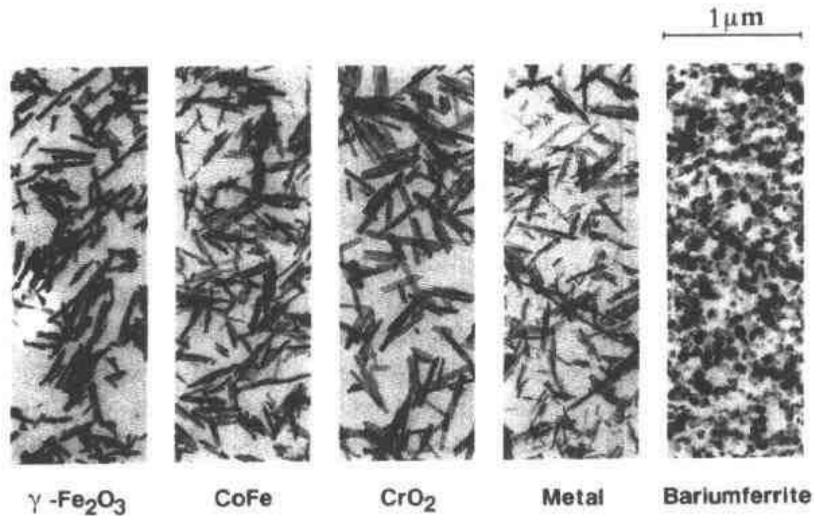


图11-3 信息存储用的磁粉

• p. 219 •

11.3.2 颗粒形态的控制

已经提到，颗粒尺寸和形态对磁粉的质量和性质起着重要的作用。除六角小片状钡铁氧体外，其他所有材料都为针形。由于这种形态可在磁性中引入形状各向异性，以产生足

够高的矫顽力，所以磁粉颗粒需要针形。钡铁氧体的晶格具有高磁晶各向异性，所以不需要这样的构成。因此制备磁粉不仅是要合成特种的材料，更重要的是要合成根据磁性规律所要求的具有特种颗粒形态的特种材料。按照晶体结构的作用必须考虑下面的情况：

· p. 220 ·

(1) 非立方晶体对称的材料

这种颗粒的外表面呈现不同的晶体学平面，这些平面一般以不同速率生长，结果会形成各向异性的颗粒。在有利的条件下，生长结束后就得到所希望的针状颗粒，CrO_2 就是这种情况的一例，在不利的情况下则形成片状。如要将这种形态改变成针状，则可以寻找与不同的平面发生不同相互作用的附加调节生长条件，最后改变相对的生长率，得到所希望的针状颗粒[无极(NP)型 γ-Fe_2O_3 初级粒子的合成就是一例]。

(2) 立方晶体对称的材料

这种情况下，颗粒的外表面常由相同的晶体学平面所构成，导致形成各向同性的形态。添加调节生长的物质，有可能生成不同的形态(例如立方或八面体)，但不可能避免出现各向同性的外貌。因为相同的晶面与每一种反应条件的相互作用是相同的。因此，在此情况下，要用非立方晶体对称的初级颗粒来形成所希望的针状。第二步是初级颗粒在不改变原来形状的前提下转变成所希望的目标材料。形状和材料的合成是分二步进行的。这种技术的例子是所有含铁的磁粉，但上面所提到的 NP 型材料则是例外。

最后，除颗粒的形状外，颗粒的尺寸及其分布亦要用合适的合成方案来控制。这里的基本概念是反应过程的成核和生长阶段要分开，图 11-4 概要地示出这个过程。仅仅由几个原子形成核的过程，从能量角度来看是不利的，因为所要消耗的表面自由能要比得到的原子间结合能更多，由图 11-5 可以看出这一点。只有在浓度比溶度积所给出的平衡浓度高，达到某一临界尺寸的核才能稳定。在相继的生长阶段，反应要维持接近由溶度积所确定的浓度极限，以避免浓度过饱和而又进一步形成新核，这样就可以得到窄的颗粒尺寸分布。所产生核的数目和参与反应的材料总量有关，它决定产品最后的颗粒尺寸。

· p. 221 ·

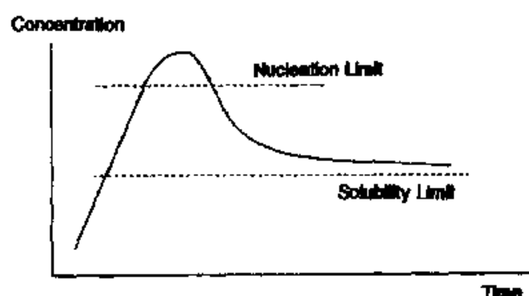


图 11-4 为了得到窄颗粒尺寸分布，分开成核和长大阶段

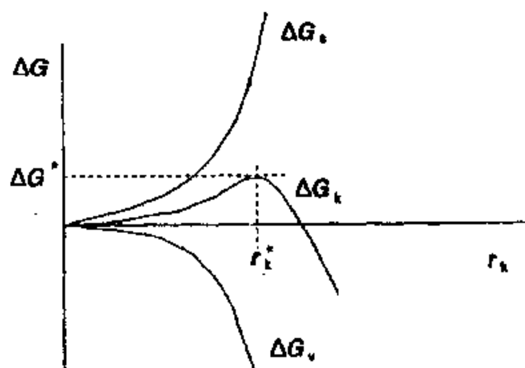


图 11-5 成核过程自由能项的变化：r_k：核半径，ΔG：总自由能，ΔG_v：大块材料的自由能，ΔG_s：表面自由能，ΔG_k：核的自由能

11.3.3 特定材料的制备和性能

11.3.3.1 *磁赤铁矿*(γ-Fe_2O_3)

虽然 1934 年最先使用的是以金属颗粒为基础的磁带，但不久，氧化铁变成主要的材料。因为它们的小晶粒尺寸的材料很容易得到。开始阶段选择由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 盐共沉淀合成 Fe_3O_4 颗粒。由于直接合成这种颗粒的形状是各向同性的，使得它们的矫顽力总是比较低。直到 1950 年前后引入了针状颗粒 γ-Fe_2O_3(maghemite)后(Camras,1947)，才能达到较高的矫顽力。但针状 γ-Fe_2O_3 只能利用 11.3.2 节所描述的原理，由像 FeOOH(草酸铁也可以，但商业上从未用过)的针状但非磁性的初级产物制成。图 11-6 是这种制备过程的概要流程图。由于合成钴改性氧化铁和金属颗粒的化学过程与此很类似，它们的合成流程图也包含在此图内。

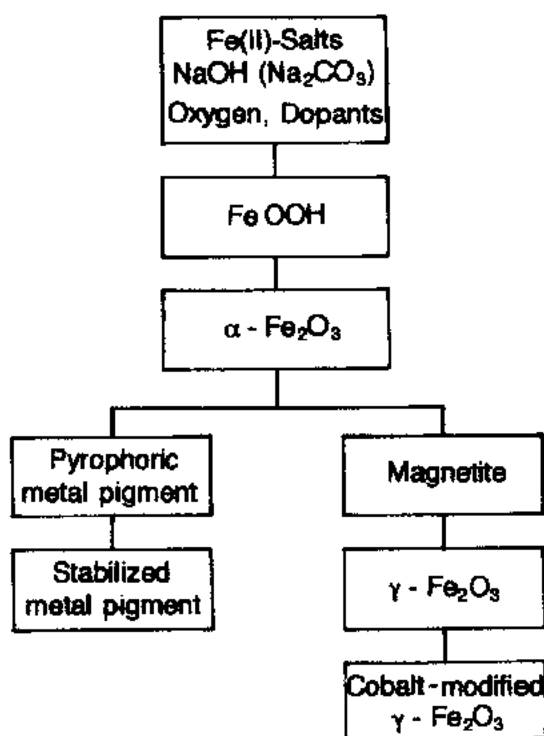


图 11-6 磁性铁化合物合成流程图

音频磁带、计算机磁带、软和硬磁盘都使用纯 γ-Fe_2O_3 磁粉。它们已不断地改进颗粒尺寸和尺寸的分布，它们大部分用针铁矿(goethite, α-FeOOH)，或纤铁矿(lepidocrocite, γ-FeOOH)脱水成赤铁矿(α-Fe_2O_3)，用氢或易分解的有机物还原成 Fe_3O_4，最后再氧化成 γ-Fe_2O_3。产品的质量很大部分由初级生成物阶段所决定。因此，已有大量可能制备针铁矿过程的专利文献，有三种制造最通用 α-FeOOH 的基本途径：

(1) 碱法过程(Balz 和 Malle,1962)

用大余量的苛性钠和 Fe^{2+} 盐共沉淀，继后在悬浮液中吹入含氧气体，将共沉淀生成物氧化。

(2) 酸法过程(Penniman 和 Zoph,1921; Ryan 和 Sanders,1943)

Fe^{2+} 盐一般和等当量苛性钠共沉淀。与(1)类似，将共沉淀生成物氧化，但经常保持悬浮液的 pH 值低于 7。在这个过程中，可用铁屑做原材料(Penniman 和 Zoph,1921)。

• p. 222 •

(3) 碳酸盐过程(Takedoi 等,1988)

开始用 Fe^{2+} 盐和苏打共沉淀，生成 $FeCO_3$。在悬浮液中吹入空气再氧化共沉淀生成物。用这种方法得到的颗粒和方法(1)和(2)的区别在于：它的形状更像米粒，而不是针形。

用类似酸法过程的方法制造纤铁矿，但通常用 $FeCl_2$ 代替 $FeSO_4$ 做原料。整个过程都加入各种杂质，它们起成核和调节生长的作用，使晶形得到改善。

(4) NP 铁氧化物

最新商业的路线是使用赤铁矿初级颗粒代替 FeOOH。加入特殊的磷酸或 α-羟基羧基酸组(α-hydroxycarboxylic acids groups)调节生长剂和使用水热条件,可能得到棍状而不是天然片状的赤铁矿晶体(Matsumoto 等,1977;Arndt 等,1986)。NP 术语代表"无极",表示用这种过程得到的颗粒的孔洞较少而且具有米粒形态。这两种作用都可减少其内部退磁场的来源。

减少由初级颗粒转变为磁粉过程所形成的颗粒结构内缺陷是最一般的要求。最艰难的是由赤铁矿转变为磁铁矿这一步。此时,阳离子的位置和氧的次点阵都要由六角转变为立方。因此,Fe_2O_3 晶体一般是〈110〉和针轴平行的多晶。已有一些文章将微结构对磁性的影响描述得比较详细(Cecchetti 等,1980;Berkowitz 等,1985;Corradi 等,1990;Klingelhöfer 等,1991)。

11.3.3.2 二氧化铬

由于磁性和化学性能稳定,颗粒形状和尺寸在很大范围内变化以及制造成本相对低等,铁氧化物是一种多用途的存储材料。但它的矫顽力较低,只能在 30—32kA/m 之间,妨碍了它在高存储密度介质中的应用。第一种满足这种要求的材料是 CrO_2,它是在 60 年代中期成为商品的(Ingraham 和 Swoboda,1957)。以后,实际上 CrO_2 颗粒已应用到音频、视频和数据存储的所有种类磁带(Auweter 等,1990)。

合成 CrO_2 和分几步合成氧化铁的技术完全不同。它的中心步骤是 CrO_3 和 Cr_2O_3 水浆液在水热条件下形成 CrO_2 颗粒的反应,这是几种可能形成 CrO_2 商品生产的方法中惟一可实现的反应(Chamberland,1977)。CrO_2 具有四角晶系金红石结构,它的天然晶体惯态是针形,因而不需要进一步的转换步骤,并可得到十分完整的形状。只有几种元素可用作成核中心以及生长调节剂(Chen 等,1984)。主要的目的在于进一步提高 CrO_2 颗粒的矫顽力。除工业上发现掺杂百分之几的铁或铱是达到这个目的的极有效元素外,两种元素都同样使颗粒的晶体各向异性常数增加(Kullmann 等,1984b;Müller 等,1990)。Cr 在 CrO_2 中处在+4 状态,并有一些氧化电位。为了防止和磁带的黏合剂反应,颗粒上覆盖有 β-CrOOH 的钝化层,它是在颗粒表面用一些材料进行拓扑转变产生的。用 SO_3^{2-} 作还原剂是达到这个目的最常用的方法(Bottjer 和 Ingerssol,1990)。同时,钝化层保护颗粒不受潮湿的侵蚀,潮湿可使材料慢慢退化回到原材料。用高分辨电子显微镜揭示了这种表面层的晶体性质(Essig 等,1990)。

• p. 223 •

CrO_2 的特点是它的居里温度相对低,在 385—445K 之间,与掺铁量的多少有关。为此,可在热磁复印机器上使用这种材料来高速复制视频带(Greiner 等,1964;Cole 等,1984)。对基片薄膜和黏合系统来说,其他所有磁粉材料要求的温度都太高了。CrO_2 磁粉与氧化铁为基的材料还有的不同之处是,它的电导和碳黑在同一数量级,而硬度则与铝接近。对某些应用来说,它的黑颜色也是有利的。

11.3.3.3 钴改性氧化铁

钴改性解决了氧化铁材料的低矫顽力的问题,知道这样的事实已有很长时间了(Bozorth 等,1955)。同时也知道体内掺入钴的材料有几种缺点,如矫顽力与温度的关系大,磁

致伸缩常数大，可导致读出损失和重写性能不好，使它们不能实际应用于磁记录。解决和克服这个困难的办法是，将钴掺在1—2nm的颗粒表面，而不是掺到体内。采用CrO_2颗粒约10年后，约在1968年专利文献上最早提出这种技术(Haller 和 Colline，1968)。由于这种技术很重要，尤其在日本，已有大量各种这样颗粒加工过程的专利。从图11-6中可得出，有二种在γ-Fe_2O_3为芯的颗粒表面富集钴表面层的方法。

(1) 单独使用钴离子改性

在碱性条件下加钴离子到γ-Fe_2O_3，Fe_3O_4或berthollide(FeO_x，$1.33<x<1.5$)氧化铁与水的混合液中。在烘干过程中反应的产物被加热处理(TDK Elertronic Corp，1973)。常用“吸钴型磁粉”称呼这种方法得到的产品。

(2) 用钴和二价铁离子改性

用与(1)相似的方法，用磁性氧化铁与水的混合液作起始材料。但在碱性条件下加入Fe^{2+}和Co^{2+}的混合溶液进行改性，它们的比例一般为2：1。可在氧化条件或惰性气氛下进行这种包附过程(Okazoe，1971；Rudolf 等，1979)。之后，加上随意的热处理过程。二种过程形成的表面层都是基本正分的$CoFe_2O_4$。这就是为何把用这种方法制成的产品，常称为钴-外延(cobalt-epitaxial)氧化铁磁粉的原因。

· p. 224 ·

两种过程得到的产品的磁性的主要不同点是矫顽力和饱和磁化强度与钴含量的关系(Hayama 等，1981)。在方法(1)中，矫顽力增加只能到加钴量为2wt.%。但方法(2)的添加钴量至少到5wt.%时，都可使矫顽力线性增加。解释这种现象的理由是，方法(1)只能在颗粒表面吸附单层钴离子；但方法(2)可产生厚度不同的$CoFe_2O_4$外延层。可用α-和γ-Fe_2O_3的混合体作初始材料证明改性反应的外延性质。分析反应产物显示，只有同构磁赤铁矿颗粒在体内长大(Sumiya，1979)。高分辨TEM的结果也支持表面层的外延性质。由于体内掺杂材料所具有的缺点，表面改性颗粒的磁稳定性问题从一开始就成为许多研究的课题。上面提到的体内掺杂材料的问题，用表面改性技术可减少到不影响实际的应用(Eiling，1987)。有时可观察到矫顽力随时间的变化，但还未完全了解其根源(Schwab 和 Veitch，1989)。能解释钴改性γ-Fe_2O_3矫顽力增加的基本物理机制但是经过钴离子表面改性后，形状、表面和磁晶各向异性混合的复杂磁结构都尚未充分了解(Sharrock，1989)。

钴改性氧化铁与CrO_2颗粒的磁性相当，且应用在相同的音频、视频和数据存储介质中。它的机械硬度比CrO_2的稍低。这就是为什么一般要在CoFe基磁带中加入像氧化铝等耐磨材料的原因。以后，用富Fe^{2+}氧化铁初始材料(berthollides)，以增加颗粒的磁矩，同时可减小电阻和使它变成黑色。

最后要提到，约在1982年左右，尽管体掺杂钴-铁-氧化铁有缺点，仍然有人提议，用它作为有垂直磁化强度成分的记录介质，这对高密度存储有利(Lemke，1982；Hibst，1985)，但由于已知的颗粒问题，这个概念在实际中并未得到应用。

11.3.3.4 金属颗粒

虽然磁性氧化物一般具有化学稳定性好的优点。但纯金属的优点是，它的比饱和磁化强度约是氧化物的4倍。另一方面，纯金属的缺点是颗粒小到磁记录应用所要求的尺寸时，很容易氧化。因此，一般必须控制材料的氧化，在颗粒的表面形成钝化层。足够稳定的

氧化壳需要约3—5nm的厚度。这表示，在改进的金属磁粉中，氧化物约占总体积的一半。结果，这些颗粒只剩下二倍的氧化物比磁化强度，而不是四倍。

· p. 225 ·

图11-6中已包含了金属磁粉的一般制备方案。过程开始还是用非磁性的针状初级颗粒，一般用针铁矿型，继之经过α-Fe_2O_3和自燃的Fe而变成稳定化的磁粉。和制备氧化物系列的主要区别在于，由于热力学的原因，还原过程中使用十分干燥的氢气通过金属。为了不同的目的，在加工过程中已加入一些改性的元素。

钴和镍能和基本的铁元素合金化以改进磁粉的内禀磁性。有时可氮化成Fe_4N，而不是Fe颗粒，也可属于这种系列的磁粉。

和氧化物的办法一样，可用化学掺杂去控制初级材料合成的成核和长大阶段，以改变颗粒的形态。

第二种掺杂办法是在初级颗粒或中间产物表面沉积掺杂元素，以改善化学稳定性，同时也起到转换过程中的防烧结剂的作用。这样的典型例子是包附硅或铝。

在专利文献的许多方案中都描述了基本过程，其中的一些例子是：van der Giessen和Klomp(1968)，Hwang和Arvin(1971)，Hayashi等(1981)和Mishima等(1989)。几种其他技术，如在溶液中用强还原剂还原铁盐(Oppegard等，1961)或蒸发金属沉积(Tasaki等，1979)还未得到商业的应用。最近有报道用分解$Fe(CO)_5$的较古老方法生产能用于磁记录的足够小的颗粒(Kageyama和Sawada，1987)。

金属颗粒主要由形状各向异性支配它的磁性。只有在钴合金颗粒的情况下，晶体各向异性才有一定贡献。由于金属磁粉大都在很短波长的记录中应用，针状颗粒的长度成为限制的因素(Auweter等，1991)。在努力减小钝化层厚度方面，已有几个分析研究的题目(Kishimoto等，1986)。一些研究认为，甚至经稳定处理后的金属颗粒，在某种环境下也会严重化学退化(Speliotis，1990)，而其他人则认为已足够稳定(Yamamoto等，1990)。金属颗粒已用到诸如8mm视频，DAT和专业数字视频系统等高密度记录介质。

最后，在这节中也应提及Fe_4N和Fe_3C。有人提出，Fe_4N的化学稳定性较好，可代替纯金属磁粉，尤其在低矫顽力范围(Tasaki等，1981)。有人特别讨论用Fe_3C作硬磁填充颗粒，以改善记录介质的机械稳定性(Shibuya和Daimon，1983)。但已改善的Fe_4N的化学稳定性，并未得到普遍证实(Suzuki等，1984)。至今尚未见到这两种磁粉得到较广泛的应用。

· p. 226 ·

11.3.3.5 钡铁氧体

虽然知道在永磁方面应用的多种晶体结构的钡铁氧体磁性材料已很久了(van den Brock和Stuijts，1977/78)，但它只是磁记录颗粒小群体内的最年轻成员(Hibst，1982)。至今只有所谓M-型六角铁氧体在这个领域内得到应用。与上面讨论的磁粉的主要不同点在于，它有很高的内禀磁晶各向异性，它的易轴垂直于片的平面，因而可以不用针状的颗粒。实际的磁晶各向异性已高到要用一些过渡金属离子适当掺杂到晶格内面使它减小。缺少适当的掺杂技术和方法去制备用于磁记录目的的足够小的颗粒，是使钡铁氧体较晚进入这个领域的主要原因。

目前建立了两种规模生产的方法。它们是水热法和玻璃晶化法。图11-7给出了它们

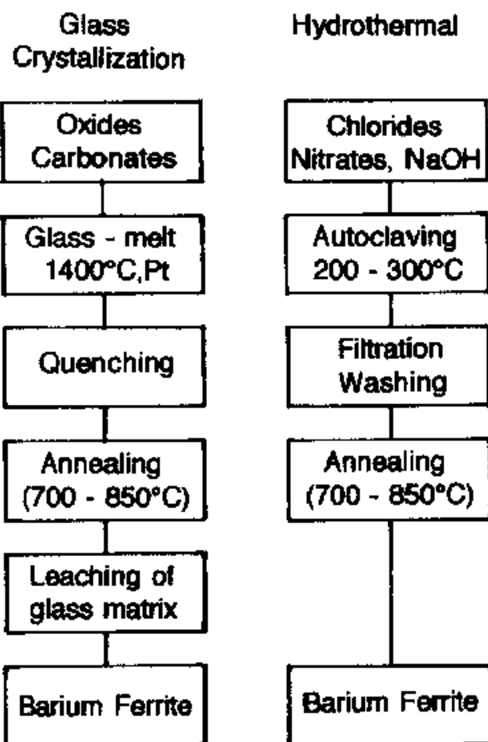


图 11-7　钡铁氧体加工流程图

的原理过程的比较。

(1) 水热法

1970 年的专利文献第一次提到这种方法(DuBellay 等,1970)。晶体组分的强碱脱溶是在一定的压力条件下,温度 200- 300℃之间加热数小时。在这个阶段选择合适的反应条件,可以使最后产物具有适合的尺寸和形状。经干燥后的产物,需经过第二阶段的热处理,一般要在 800℃附近进行,以得到希望的磁性(Kiyama,1976)。专利文献已描述了很多的原始过程。这些包括 Endo 等人(1980),Nagai 等人(1983)和 Aoki 和 Ueda 等人(1984)的专利。

(2) 玻璃晶化法

这种方法的发表要追溯到 1970 年(Shirk 和 Buessem,1970)。到 1980 年左右已发展到商业化(Kubo 等,1979)。开始,将所希望成分的钡铁氧体颗粒和硼酸盐非晶一起熔解,将熔解物放在转动的冷轮上淬火,得到非晶玻璃小片。然后按上述相同温度范围热处理,导致非晶基体内可任意掺杂的钡铁氧体颗粒晶化(Görnert 等,1991)。过程的最后一步是将非晶基体在酸中溶解而将磁性颗粒分离,使用的典型的酸是醋酸。

· p. 227 ·

钡铁氧体具有较其他磁性氧化物低的比磁化强度。已经揭示部分原因是由于片状颗粒平面上的非磁性层所造成的(Kuriso 等,1987)。使用类似制备钴改性氧化铁的技术,将颗粒表面改变成立方尖晶石结构而使表面层转变成磁性层(Nagai 等,1984,1986;Torii 等,1987;Aoki 等,1990)。图 11-8 收集了 Nagai 等人(1986)的数据,制备的每一种样品都显示经过表面改性后磁化强度增大和矫顽力下降的相同特性。图 11-8 给出的是在表面区域用 Zn 固溶体改性的例子。

钡铁氧体颗粒尺寸比所有其他磁粉的小得多。由于垂直小片平面的大磁晶各向异性,用这种材料做磁记录介质比用通常的针状颗粒为基础的介质具有一些特性(Fayling,1979;Fujiwara,1978;Speliotis,1988),尤其明显的是高存储密度时的记录性能与以金属磁粉为基的磁带相似。钡铁氧体也被提议用作垂直磁记录(参阅 11.4.3 节)。在这种情况下,它们的平面与磁带表面平行取向。这一种类型的介质也适合作磁带记录信息后的无磁滞接触复制(Noda 等,1990)。目前,钡铁氧体的一种主要应用是高密度软盘,也可以做成高矫顽力介质,将它用作信用卡的磁条,以防止磁信号重写人以及有关的应用。

· p. 228 ·

11.3.4　颗粒表面

颗粒表面可以影响磁粉性能的三个方面:胶体化学特性、磁性和化学稳定性。

(1) **胶体化学特性**

一盒 VHS 视频盒式磁带平均包含 30g 磁粉，在这样一段磁带中涉及无机颗粒和有机黏合剂之间的介面有 1000—1500m^2 左右，从这个数目很明显地知道，磁粉表面的化学性质对形成磁分散体系是极重要的。由于所有磁粉都是氧化物或最少是它的表面覆盖有氧化物，因此，主要涉及的是-OH基团的表面化学。这些基团将获得或失去氢离子而带正或负电荷，与其周围介质的 pH 值有关。这种机制决定磁粉表面是酸性或自然本性。虽然很难在非水介质中定义 pH 值，但已证明零电荷点(PZC)参数和磁粉 pH 值对预见磁粉在分散体系中的性能是有价值的。除了它们表面的极性作用外，-OH基团也起着磁粉与分散黏合体系中分子反应基团之间的化学结合作用。

在发表的文献中，与磁性相比，只有较少文章涉及磁性颗粒表面化学的问题。有几种实验技术被提出来表征磁粉表面和分散体系各种组元间的相互作用，大多数都为量热式测量。Hudson 和 Raghavan(1988)提议用流量量热术决定组元的相对吸收强度。Auweter 和 Jakusch(1990)用所谓溶剂选择性来试验磁性粉。这种方法是利用无机表面和某一分子探头的相互作用来描述表面，而每一种探头则代表一种特别类型的键。在这种试验中，发现 Co 改性氧化铁具有很强的极性，但 CrO_2 则相对不带极性。钡铁氧体则比较类似 γ-Fe_2O_3。适当的表面改性可改变极性。Sumiya 等人(1984)用在外磁场作用下磁粉颗粒的流动性来评估分散性和实际分散体系的稳定性。后期的文章已特别集中在金属和钡铁氧体磁粉的表面化学，因为这二种材料都比较难分散(Hudson 等，1991；Jung，1991)。Huisman(1985)已有关于磁粉在有机液体中分散的一般问题的很好综述。这里最后提及 Co 改性 γ-Fe_2O_3 先期氧化物的表面的重要化学性质。

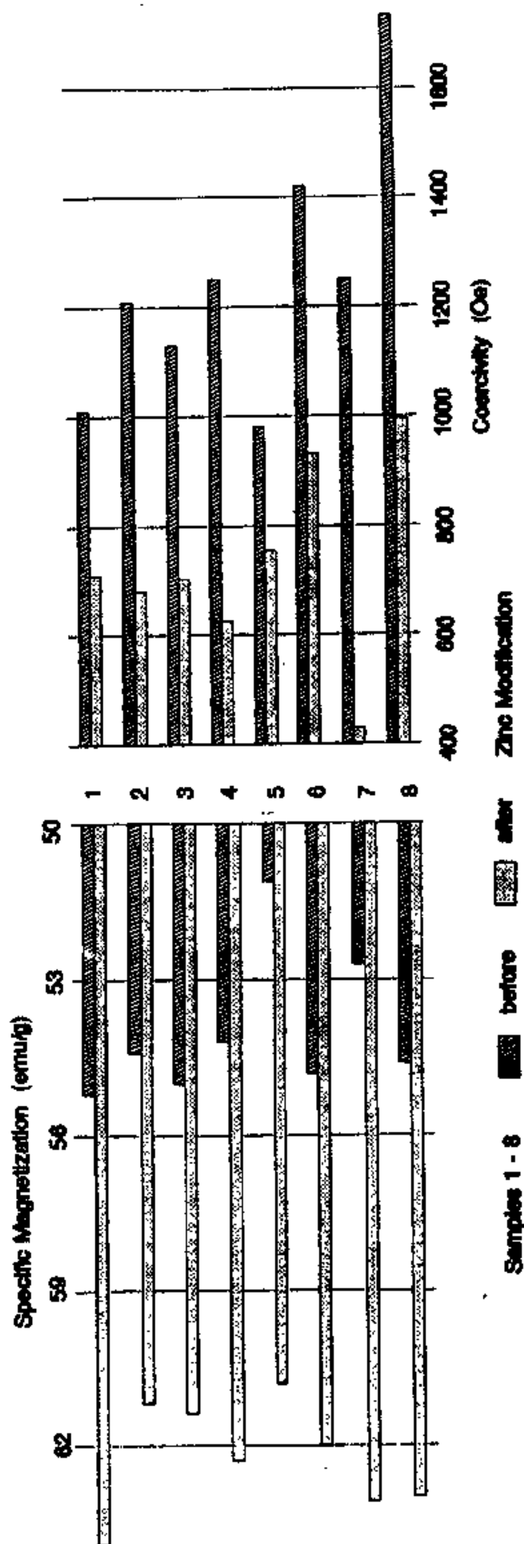


图 11-8 颗粒表面掺 Zn 对钡铁氧体磁性的影响(Nagai 等，1986)(emu：电磁单位；1Oe≈79.6A/m)

Siddiq(1984)企图将各种氧化物的包附效率与颗粒表面的一些参数特性联系起来。

• p. 229 •

(2) **磁性**

颗粒表面不仅对分散化学,而且对磁性影响也很大。表面各向异性是磁性领域内许多论文的论题。在这里,由于晶体点阵对称性低,许多有趣效应可以研究。上面描述的钴改性氧化铁是一个显著的例子,但也可用其他材料观察到这种效应。Nagai 等人(1984,1986)和 Torii 等人(1987)将他们所描述的尖晶石包覆六角铁氧体现象与钴改性氧化铁联系起来。这时常观察到矫顽力降低,并伴随着比磁化强度增大(参阅图 11-8)。例如,甚至用磷这样的非磁性层包在 γ-Fe_2O_3 上都可以改进晶体的矫顽力(Itoh 等,1977;Spada 等,1991)。最后,有人从表面层对颗粒整体磁性的影响来研究金属颗粒表面上的氧化铁表面层(Suzuki 等,1985)。

(3) **稳定性**

表面的最后状况与颗粒的稳定性有关。明显的是表面的化学性质。它作为与环境接触的相边界面是重要的:它需要保护其内芯材料,以防止与所处环境起反应。最突出的例子是自燃的金属粉,它必须在特别条件下进行表面氧化。可加杂质改进表面对所处环境的抵抗力。与这些处理的好坏有关,可得到稳定性十分不同的颗粒。模拟正常存储条件(约保存 3 年)的加速老化试验中,剩磁损失范围在零和约 30%之间(Yamamoto 等,1990)。用有关方法,用 Cr(111)化合物做外壳使 CrO_2 颗粒得到保护。在钴改性氧化铁中观察到不同的现象,虽然对氧化(至少对总颗粒不含大量 Fe^{2+}时)或还原不灵敏,但钴改性氧化铁易于和大气环境起反应,污染或化学吸附的氧可与钴离子起反应,改变薄表面层的各向异性引起矫顽力严重下降(Schwab 和 Veitch,1989;Speliotis,1990)。

11.3.5 颗粒磁记录介质的生产

颗粒磁记录介质的生产,从制备磁浆开始。磁浆包含磁粉、高分子黏合剂、助分散剂,像氧化铝和碳黑之类的添加剂,它们全部均匀地分散在有机溶剂中,都要按特定的程序加入磁浆,以避免加工过程中出现絮凝现象。用球磨及相关的机械分散,需要进行几天才能得到足够均匀的磁浆。同时,分散过程不要进行时间过长,以避免单个磁粉颗粒受损。然后将做好的磁浆涂布在 PET 片基薄膜上,片基以高达 500m/min 的速度在涂布设备上移动。经涂布后,仍然湿的涂层经过取向磁铁,磁铁把磁性颗粒的易轴拉向涂布方向。这样可使磁带沿记录方向的剩磁和矫顽力增加,并可使开关场分布变得更窄。之后,溶剂蒸发并回收。为得到光滑的带面,使磁头和磁带达到所要求的紧密接触,需将涂好的带卷在加热和磨光的滚筒之间压光,这一步很重要。它使磁带的剩磁进一步增加。最后,将涂好的薄膜分切成带。

• p. 230 •

除没有取向这一步骤外,软磁盘的生产过程和磁带基本相同。软磁盘所需要的带卷,颗粒在平面内混乱取向,否则会在圆周记录的磁道出现有规则振荡的信号输出。此外,用这样得到的涂好膜的带卷冲出软磁盘代替分切。

这样生产软磁盘是相对简单的,但其剩磁也相对较低。颗粒硬磁盘则用称为旋转涂布的不同涂布过程,低黏度的分散磁浆喷在快速旋转的铝合金底板上,由离心力将它涂匀。

硬磁盘相继在磁场中干燥。磁场使颗粒沿圆周的切线方向取向。最后一步是将磁盘抛光。

11.3.6 颗粒磁记录介质的限度

这里的颗粒记录介质是指含有分散在有机黏合剂系统内的磁性颗粒的材料。由于不断趋向更高存储密度，这些介质将接近它们的技术和物理限度。有两点必须考虑：

(1) 记录波长变短时，要求颗粒尺寸相应减小(Auweter 等，1991)。在纵向记录和普通的针状颗粒情况下，这表示颗粒长度要大大缩短。但同时，却很难保留颗粒的窄开关场分布。一个基本的问题是，小颗粒在同样的受热条件下，常常比大颗粒更易处于激发状态，最后导致超顺磁效应。当尺寸显著大过超顺磁极限时，可观察到磁头写入短时间所要克服的矫顽力和保证得到安全信号存储的长时间矫顽力之间的差别就会增大。后者常常比较小，因为热激发帮助克服各向异性势垒(Sharrock，1990)。这样，具有恰好被磁头开关的短时间矫顽力的颗粒不具有足够的长时间稳定性。目前至少二个因素之一需要进一步减小颗粒的体积。

(2) 由于减小磁道宽和位长，更大的位密度表示更小的位面积。为了保证记录磁头有足够强的记录信号，需要记录层有相应较高的比磁化强度。换句话说，必须增加二个邻近磁畴过渡层的尖锐程度。这里的限制在于颗粒介质只能填充磁粉颗粒到某一水平，用金属型颗粒可接近它们的理论最大值。形状各向异性使主要的颗粒常有一定的开关场分布，因而不会出现无限尖锐的过渡层。与这种效应相比，要求高矫顽力以避免邻近磁畴的自退磁则不是一个限制的因素。

• p. 231 •

Bertram 和 Beardsly(1988)已发展了涉及介质磁性对记录性能影响的更详细的理论。这工作不仅仅限于颗粒介质。

11.3.7 结束语

以磁粉形式使用的相对小数目的几种材料，在可预见的将来仍然是记录工业的基础。这种技术的潜力虽然在某些地方渐渐接近它的物理极限，但仍然有发展的余地。其中必须注意不要忘记记录介质的力学性质，本文不对它深入讨论。Groenou(1991)很好综述了这方面的问题。

11.4 磁性薄膜

磁性薄膜(Arnoldussen，1986；Howard，1986；Berkowitz 和 White，1989；Speriosu 等，1990；Judy，1990；Lemke，1990；Johnson，1991)具有比通用的较厚的颗粒介质更好的记录特性。此外，在一定尺度下，一卷薄磁膜的带更长，可得到更高的体积密度和更长的播放时间。由于腐蚀和耐磨方面的困难，使磁性薄膜推延了很长时间才能进入市场。但 80 年代在高密度纵向记录的磁硬盘上实现了第一次突破。目前，磁性薄膜在硬磁盘驱动器内的应用很大范围内代替了颗粒涂布介质。自从 1989 在市场上出现薄膜视频磁带后，它得到了很大发展，并已扩展到有更高记录密度的高分辨视频磁带方面。

磁性薄膜不包含任何附加有机黏合剂材料，适合高密度磁记录，它的一般厚度只有几

十到几百纳米，矫顽力为80 150kA/m，剩磁为几百kA/m，相对剩磁为0.7 0.95。它改善了颗粒介质的记录特性，主要是由于磁层内有更高密度的磁性晶粒而使薄膜具有更高的有效磁化强度。此外，对数字记录，即饱和记录，较小磁层厚度对高密度记录是极重要的。另一方面，对模拟记录，即部分渗透记录，减小磁层厚度不会得到磁记录性能的重大改善。

• p.232 •

磁记录的硬磁薄膜在大多数情况下都有结晶的微结构。如果在微结构中磁性晶粒间的边界足够窄，而且没有杂质，则晶粒强磁相互作用可导致晶粒团簇如一个单元似的反磁化的出现，而可能引起薄膜的磁不均匀性而增加颗粒噪声。再者，颗粒间的耦合能导致形成畴壁，而畴壁运动使磁化强度反转。如在这样的所谓连续膜内的晶粒是单畴尺寸，与晶粒取向无关，则可观察到小矫顽力、很高相对剩磁、高峰移，以及由于记录的位间过渡区的锯齿畴结构的不规则性所带来的不希望的高介质噪声，参阅图11-2。

这表示，理想薄膜记录介质必须由磁性孤立和无相互作用的晶粒所组成，这些理想准颗粒磁性薄膜的磁性由它的微结构，即相成分、磁相的体积百分数、尺寸、形状和磁性晶粒的取向以及它们的分布所决定。磁记录薄膜应具有高磁各向异性(决定磁化方向的易轴)，它们可来自晶体各向异性，因而依赖磁晶粒的结晶取向；或来自薄膜的柱状生长而产生的形状各向异性。准颗粒磁性薄膜中的晶粒大小应在单畴临界尺寸的范围，以保证全部晶粒在全部记录过程中如同分离的具有最大矫顽力的磁性子单元。

有不同方法使硬磁相晶粒彼此分离，以消除邻近晶粒间的磁相互作用。一种方法是在边界上引入非磁性杂质或与磁性相不互溶的非磁性相。另一种方法是改进沉积过程，使磁层柱状生长的形态是空间断裂的，因而形成由空洞所分离的诱导生长的小柱。第三种方法是用适当方法制备多孔底板，以生长成非紧密的多柱状层组织。

有不同方法使磁膜的磁性晶粒达到适当的晶体学状态和磁性取向。例如，加子层或利用几何图形沉积过程。受应力膜的应力各向异性、叠加晶粒取向或晶粒形状，可以改变晶粒局部易轴的分布。在高磁致伸缩材料的情况下，尤其是这样。随着膜层增加，常观察到晶粒尺寸、磁各向异性垂直取向和应力增加。因此，在许多情况下，层厚对宏观磁性有很大影响。此外，晶粒内的缺陷和层错密度以及表面层粗糙度随层厚的增加，都能极大影响磁膜的磁性。

甚至晶粒边界是非磁性的，晶粒间的静磁场相互作用也能降低矫顽力和增加相对剩磁，与颗粒间强交换耦合的情况类似。在这种情况下，磁膜的磁性不仅由磁性晶粒的晶体、形状各向异性的大小和分布，以及它们的取向决定，而且还由静磁相互作用能所决定。磁膜的微磁行为一般由相互作用的磁微晶整体所决定。

• p.233 •

这样，最佳的薄膜介质，可以是经过适当措施使颗粒间相互作用有目的地减小的。晶粒应有单畴尺寸，尺寸分布要窄以及有高结晶取向。早期希望薄膜的磁滞回线很方，以便得到明显有利的高剩余磁化强度和高相对剩磁，使开关场分布窄。但对十分高的存储密度，已经十分清楚，具有这样宏观磁性的薄膜的微结构是不适宜的，因为位的过渡区是不规则的。由于要使薄膜设计去模仿颗粒的涂层，这就使颗粒介质和薄膜介质间的制备技术的原则区别多于它们的真正结构区别(Berkowitz 和 White，1989；Johnson，1991)。

由于钴合金薄膜具有以六角密堆集(h. c. p.)晶体结构为基的大单轴磁晶各向异性(Fe:b. c. c. ,Ni:f. c. c.),所以大多情况下都用它作高密度记录。磁易轴与六角 *c*-轴相重合。大晶体各向异性和具有只有 30nm 临界单畴宽度使它具有十分高的矫顽力。此外,钴有 1420kA/m 的相对高的饱和磁化强度(Ni:480kA/m,Fe:1710kA/m)。由于高磁化强度和较好的矩形比,在保持剩磁和厚度乘积不变,使达到足够的信号时,允许使用小的层厚。

由于腐蚀和摩擦问题,使用薄膜记录介质的许多困难变得很明显。薄金属膜对腐蚀十分灵敏,特别在高湿度和温度情况下。已做了许多努力,以减小腐蚀势。磁膜的摩擦学显示,它们的摩擦、磨损和润滑的性能和颗粒及高分子基体的介质的这些性能很不相同。要克服薄膜的微摩擦问题,要求有特别的底层、表面和润滑技术。

有许多不同方法可制备出大量不同类型的薄金属膜,它们都可具有优良磁记录性能所希望的磁性。要实现用作磁记录介质的薄膜,需使用全新的镀膜过程。湿法化学镀膜技术,如无电镀(自催化)和电化学沉积(电镀),是 20 世纪 50 年代早期研究的。60 年代和 70 年代详细研究了物理蒸发沉积技术,如热蒸发和溅射。虽然薄膜的性质与膜的成分和形态有关,而与制备方法无关,但实际的特种制造技术会产生某种不易用其他沉积技术所得到的微结构。因此,将磁膜材料与它们的制造方法联系起来讨论是方便和有意义的。

• p. 234 •

11. 4. 1 纵向记录硬盘

自 1957 年 IBM 公司引入磁性温切斯特盘驱动器(Winchester disk drives)以来,磁性硬盘设备起了数据加工系统随机文件存储器的中心作用。在此期间内,面记录密度每 10 年增加 10 倍,而每位的存储成本也大大下降。同时,用降低平均存储时间来满足更快数据处理的需要。与慢速软磁盘和磁带设备接触记录相比,用非接触记录可防止高速硬磁盘存储器的磁头和介质摩擦而连续产生并增加的小颗粒,开发了允许磁头和磁存储介质表面间距离(飞行高度)进一步减小的技术,而使面记录密度得到改进。开始,磁头离开磁盘约 0. 5μm 飞行,目前设计的飞行高度仅有 0. 15μm 或更小。

颗粒磁性涂层的面密度已得到改进。方法是将针状颗粒按圆周取向,而主要的是不断地减小涂层厚度到小于 1μm。80 年代初期,具有高线记录密度潜力的薄膜记录介质进入硬磁盘驱动器,并商品化,很大程度地淘汰了颗粒介质盘,并变革了整个硬磁盘工业。世界范围内硬磁盘每年生产近 100 百万的数量级,而 80%是薄膜硬盘,并可望颗粒介质盘会在 90 年代消失。

此外,70 年代后期引入薄膜记录磁头,可以达到很窄的道宽。1985 年后,大多薄膜磁头设计已从 12—20kfci(每英寸千磁通变化)和 800—1400tpi(每英寸磁道)的范围提高到 25—40kfci 和 1500—2400tpi 附近。占主导地位的磁盘的尺寸已从 14,8,和 5. 25 英寸减小到 5. 25,3. 5 和 2. 5 英寸,而盘的矫顽力已由 50 增大到 120kA/m。引入磁阻磁头技术以后,薄膜介质的优越性显得更为突出。100kfci 的线记录密度或 0. 25μm 位长和 2μm 道宽范围(>10 000tpi)有希望实现。这表示薄膜存储密度可望提高到超过每平方英寸 1 千兆(Speriosu 等,1990;Johnson,1991)。

11.4.1.1 化学湿法沉积硬磁盘的磁膜和保护层

(1) 化学沉积制备的镀盘

早在温切斯特硬磁盘出现之前，化学湿法生产的薄膜盘已用到视频和数据记录，它们的高线性填充密度应用在诸如瞬间重放电视、雷达特征捕捉和每磁道-磁头数据记录等领域。温切斯特硬磁盘驱动器使用的第一种类型薄膜硬磁盘是用化学沉积 Co-P 磁层的所谓镀盘，是由 Ampex 在 80 年代早期首先大规模生产的。

• p. 235 •

Co-P 磁层由无电沉积而成，只有 30—80nm 均匀的厚度，具有高矫顽力(40—100kA/m)、高饱和磁化强度(800—1100kA/m)和高相对剩磁(≥0.7)，一般为各向同性的表面(Brenner 和 Riddell，1947；Hughes，1983)。镀盘磁记录用的 Co-P 磁层一般约含 5at. %磷，含有镶在软磁非晶基体的六角硬磁晶粒的复合结构(Müller 等，1985)。六角晶体结构的晶粒尺寸为 20—60nm，它们的 *c*-轴沿平行膜的表面取向，但混乱分布在平面内。发现大多六角晶体的磷含量小于 12at. %，而 Co-P 非晶基体的磷含量多于 12at. %。但另一镀 Co-P 膜的研究工作表明，微结构内的硬磁晶粒基本是纯钴，而磷则分离凝在晶粒边界内，生成磁性分离的六角晶粒，参阅图 11-9(Hono 和 Laughlin，1989)。

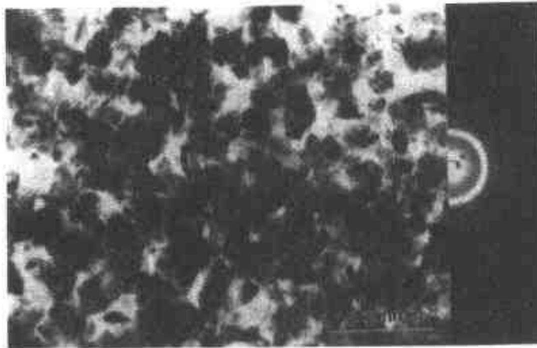


图 11-9 无电沉积 Ni-P 薄膜(横截面)透射电镜(TEM)的典型明场图，以及相应选区的衍射图样(Hono 和 Laughlin，1989)

镀盘的加工过程如下：将含 4wt. %镁，1—2mm 厚的盘形空白 Al-Mg 底片用车床加工到所需的尺寸，最后用钻石车光。先镀上一层机械硬度高、约 20μm 厚、非磁性的、磷含量约 20at. %的 Ni-P 非晶底层。在含有 Ni^{2+} 离子和磷酸($H_2PO_2^-$)的多成分的水溶液化学电镀槽内沉积。使用的 pH 值约为 5，温度约 90℃，相继将 Ni-P 层用表面周围有细颗粒的粗糙的板抛光，造成机械织构。

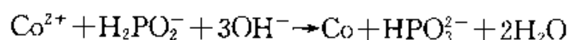
Ni-P 底层可实现不同的功能：由于它有约 20μm 的厚度，可以填充 Al-Mg 底板上的小缺陷，并可作为底板和磁膜间的腐蚀阻挡层。Ni-P 底层的高硬度改善了机械冲力和抵抗了磁头对磁膜层的碰撞，同时，也改善了磁头在开始和停止阶段直接接触磁盘介质的摩擦性能。此外，高硬度允许继后的表面处理，并完成研磨、抛光、织构化等步骤而产生有一定粗糙度的表面。有圆形织构盘的表面可以减小接触面积，在磁头起/停期间防止黏附现象(磁头和盘间的黏着接触)，帮助在高离心力下润滑，防止黏着磁盘。此外，有织构的表面可稳定磁头的飞行性能。还可利用 Ni-P 的表面织构在它的上层磁性层诱导出外延生长的圆周形各向异性的晶粒取向，改善薄膜盘磁滞回线的矩形比。例如，可得到低开关场分布和较高的信号输出。

• p. 236 •

另一方面，Ni-P 表面在亚稳定化学电镀槽中均匀沉积 Co-P 时发挥足够的催化作用，即在电镀槽内稳定电镀液自动分解和防止在器皿内壁沉积。因此，无需引入其他元素，例如钯，来提供附加的表面成核以提高沉积速度。Ni-P 底板表面催化使电镀开始，然后连续

电镀是自动催化反应。Ni-P 底层的另一个好处在于它是无颗粒的非晶结构，它使得在它上面形成 Co-P 层的均匀微结构。在 Ni-P 底层上生长的 Co-P 层有很均匀的层厚度，黏附性能也好，并且几乎没有缺陷。Co-P 层的机械硬度高，而且抗腐蚀性能好。

将还原的 Co^{2+} 离子用磷酸($H_2PO_2^-$)在 60—90℃水溶液中和双牙或三牙的(bidentate or terdentate)有机配位体螯合，缓冲到 pH 为 8—10.5 之间，在 Ni-P 底层上沉积 Co-P 膜：

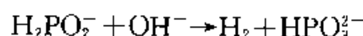


$$Co^{2+}+H_2PO_2^-+3OH^-\rightarrow Co+HPO_3^{2-}+2H_2O$$



$$3H_2PO_2^-\rightarrow 2P+HPO_3^{2-}+2H_2O+OH^-$$

同时，一些磷酸氧化成磷化物而释放氢气：



$$H_2PO_2^-+OH^-\rightarrow H_2+HPO_3^{2-}$$

螯合剂可增加电镀槽的稳定性和改善底板的润湿度。它们对沉积机制和薄膜的微结构也有很大的影响。已经证明，许多复合剂(丙二酸、苹果酸和琥铂酸)都有效提供高稳定性，使电镀槽内的电镀条件不变。Co-P 沉积也受电镀槽温度、pH 值、反应浓度和电镀槽内杂质的影响。

Co-P 层的矫顽力特别受磷浓度的影响，可高达 100kA/m(Miksic 等，1966；Judge 等，1966a)。增加磷酸浓度则增加膜中的磷含量，会使非晶基体有更大的体积百分数，而最终减小饱和磁化强度。此外，已观察到随着薄膜的磷含量的增加，晶粒尺寸减小(Schlesinger 等，1990)。依照颗粒磁涂层理论，如果单畴晶粒间由于基体材料比例大而分隔开，消除了彼此间的磁相互作用，则平均晶粒尺寸在约 30nm 单畴范围和尺寸分布窄的 Co-P 膜显示最大矫顽力和适度的相对剩磁。然而，晶粒彼此接近，偶极子间产生相互作用，相对剩磁增大。另一方面，如晶粒间既去偶，又比单畴尺寸下限小，就会引起超顺磁性，矫顽力和相对剩磁也相应变低。当晶粒尺寸达到多畴范围时，矫顽力也低。

• p. 237 •

P 的质量百分数少于 2%，对晶粒六角 c-轴(易磁化方向)垂直底板表面取向有利，但较高含量导致平行取向。在更高磷含量时，六角晶粒的 c-轴再变成垂直膜面择优取向，引起矫顽力下降(Judge 等，1966a；de pew，1973；Schlesinger 等，1990)。其他影响 Co-P 膜微结构的因素有化学电镀槽内底板装置的种类、电镀槽内的搅拌、与电镀槽体积相关的电镀表面积和电镀槽内的杂质。

高矫顽力和相对剩磁也可与 Co-P 晶粒的形状和应力各向异性有关：已有人提出形状各向异性的根源，是由于 Ni-P 底层上的非均匀氧化层使 Co-P 的晶粒沿底板表面氧化层最薄的、未电镀时最易除去而造成的通道形成细长的核，参阅图 11-10(Mirzamaani 等，1988)。

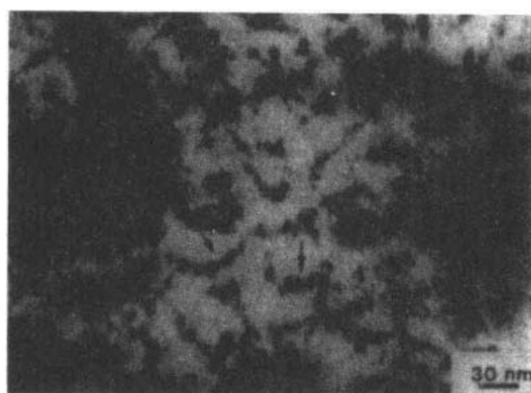


图 11-10　Co-P 在用 NaOH 预处理 Ni-P 底层上成核和长大的早期透射电子显微镜(TEM)照片(顶视)。箭头表示 Co-P 在通道中成核(Mirzamaani 等，1988)

这明确地显示，Co-P 膜中晶粒的大小和取向与底板的性质和微结构也有关系。已经提到，Ni-P 底层的非粒状非晶结构有利于形成均匀细晶粒的、具有高矫顽力和适当相对

剩磁的 Co-P 膜。此外发现，镀 Co-P 膜前，Ni-P 底板表面的预处理，对 Co-P 沉积膜的形状和晶体学取向、内应力和磁性都有深远的影响。直到 Ni-P 表面上出现无氧化的活性区域之前，都无法在有催化作用的 Ni-P 层上沉积 Co-P 膜，因此，一般有长达 200s 的起始时间，这与底板和电镀条件有关。在此期间，Ni-P 表面上的氧化物至少局部移去而出现活性区域。将底板适当处理、如用磷酸钠在无钴离子的水溶液中预还原 Ni-P 底板表面，可以取消起始时间。经过这样处理后，Co-P 可立即在电镀槽内 Ni-P 面上成核。

· p. 238 ·

已知，固体的成分、微结构和磁性是彼此相关的。但在薄膜情况下，常常发现，这些参数和表面粗糙度与厚度有关。因此，已观察到化学沉积 Co-P 膜厚度增加时，常伴随着磷含量(de Pew，1973；Tago 等，1977)和非晶基体相对量减少，并进一步伴随着晶粒尺寸增大，晶粒尺寸分布窄和六角 c-轴与底板垂直取向(Tago 等，1977；Chen 等，1978)。已经发现，当晶粒随膜厚增加而增大时，出现超顺磁性转变成磁单畴，最后形成多畴(Judge 等，1965a；Aspland 等，1969；Chen 等，1978)。

可以用加入第三元素的方法大大地改善 Co-P 膜的微结构和磁性。在 Co-P 膜中加镍引起形成 f.c.c. 相附加到正常的六角晶粒中，它可使晶粒减小，增加矫顽力(高达 110kA/m)，降低介质噪声，得到比纯 Co-P 膜更高的记录密度(Judge 等，1965b；Khan 和 Nicholson，1986)，还可改善抗腐蚀性和更易控制磁性。Co-Ni-P 无电镀膜的研究结果认为，高噪声是由位过渡区域畴壁所引起的。但当磁性孤立晶粒均匀转动反磁化时，就可保留低噪声。引入与 Co-P 或 Co-Ni-P 合金不相溶的锌，会使矫顽力大大地增加，因为它分凝在晶粒边界处，影响晶粒生长(Fisher，1966)。

(2) 电化学沉积的磁膜

Co 膜可由电化学沉积而成。低 pH 值时，它不形成 h.c.p. 结构，而形成 f.c.c. 构形(Kersten，1932)。并且可有 2%—8%体积百分比的 $Co(OH)_2$ 共沉积。

如果组元的电极电位相差太大，就很难用电化学沉积成为合金。但在化学沉积过程中，利用复合试剂是有利的。它们形成离子影响薄膜的组元，使不同类离子的还原势之间的差别较小。在前节所描述电镀槽内引入惰性的 Pt 阳极或消耗性的 Co 阳极，阴极电流导致化学沉积过程中叠加 Co-P 的电化学沉积。除已讨论过的电镀槽和底板参数外，还多一个电流密度参数，它也影响沉积膜中钴与磷的比率，以及它的微结构(Judge 等，1966b)。这样，电化学沉积添加了一种控制磁性薄膜微结构的途径，例如，开始沉积时使用电流脉冲也可能影响最初的成核。

· p. 239 ·

也可用电沉积钴、镍和其他一种磷以外的非磁性元素，如钨或钼形成矫顽力和 Co-P 膜那样高的膜。值得指出的是，不能从水溶液中电化学沉积出纯金属钨，而铁、钴和镍似乎是允许和大量钨共同沉积合金化的元素。已有报道，可以沉积高达 37at.%的 Co-W。已发现，在沉积膜中，相应于 Co_3W 正分的含钨高达 25at.%(不同比例的 h.c.p. 晶体相和非晶相)。改变沉积参数(电镀成分、pH、温度、电流密度)可得到多种微结构和磁性(Admon 等，1986)。已经发现，在电沉积 30—50nm 厚的 Co-W 和 Co-P 膜中观察到的高矫顽力，不仅由于晶粒尺寸，也由于畴壁钉扎效应。这些膜包含有等轴和准混乱取向、直径为 10—40nm 的晶粒。由于邻近晶粒间的强磁耦合，由畴壁位移完成不可逆的磁化反转，而不是

由均匀自旋转动，后者在磁记录中是优先出现的(Admon 等，1989)。

用化学镀方法在大批底板上都可得到厚度极均匀的薄膜。由于电镀槽的电场在整个盘表面范围内不够均匀，并随电流密度而改变，电化学沉积方法一般给出厚度和成分不均匀的膜。为了在电沉积过程得到十分均匀的电场，在化学槽内要用复杂几何图形的电镀结构进行调整。对比化学镀来说，这是为什么应用电沉积方法制磁性薄膜硬盘总不能实现大量生产的理由。

(3) 镀盘的保护层

由于镀盘的记录特性比厚颗粒涂层磁盘的要好，80 年代生产了大量的镀盘。这些优越的记录性能和磁层薄以及厚度非常均匀有关。制造过程也很容易得到较宽范围的矫顽力和剩磁，以满足最好设计标准。进一步有利之处在于，镀膜的加工费用低。另一方面，由于镀的磁性薄膜比颗粒磁涂层更容易腐蚀、磨蚀和受磁头碰撞的损害，因此，必须在磁膜上面加一薄保护层，它的最大厚度要限制在 50nm 左右，以避免太大的磁头空间损失。

由于没有注意在工业中长期应用的问题，最早化学沉积铑或铬作为硬外涂层，这些金属显出不少摩擦方面的缺点，后来被热氧化过程所生成的抗腐蚀和磨损的钴氧化物外层代替。其中，已镀好的磁膜在提高温度时也受到潮湿条件的影响。也有人在镀好的磁膜上旋转涂上硅的氢氧化物层，然后热处理，将它转变成 SiO_2 作为外涂层。这些技术避免了硬金属外涂层的摩擦问题，但它们却特殊要求无电镀的 Ni-P 膜能经受起热处理而不变成磁性的底层。应用这些技术的进一步实际问题是要求达到均匀的镀层厚度。

• p. 240 •

为了防止金属和氧化保护层出现的问题，已用溅射固体碳润滑膜，再旋转涂上与磁头材料结合、低摩擦系数的液体润滑薄膜层，参阅 11.4.1.5 节。但在镀膜制造过程中一旦引入昂贵投资的沉积碳保护层的溅射过程，只要前进一小步便可溅射磁膜。这导致发展一种原位溅射过程：包括对 Ni-P 底层进行预处理，磁性层系统的溅射，以及完整的碳保护层溅射的步骤。此外，由于镀膜过程存在过程控制、残余杂质、表面缺陷、产量和腐蚀等问题，工业上已很大程度从镀膜过渡到溅射，而镀盘相对溅射盘的数量也减少得很快。

11.4.1.2 垂直入射蒸发制备磁膜的基本研究

与溅射相比，在真空中用热蒸发蒸气沉积薄膜硬盘是较贵的工艺，因而在工业中没有受到重视。但目前的溅射过程都是以过去的热蒸发技术沉积薄膜的工作为基础的。

早在 1966 年，Lazzari，Melnick 和 Randet 用慢蒸发钴到底板温度维持在 300℃的 b.c.c. 铬底层上，可以制成小于 100nm、高矫顽力、平行底板表面高度磁取向的六角钴薄膜(Lazzari 等，1967，1969)。以后，发现有高矫顽力的 Cr/Co 双层结构膜对实现溅射薄膜硬盘的技术很重要，参阅 11.4.1.3 节。又发现，磁性钴膜的矫顽力随厚度增加而减小，但和升高沉积温度的效果相同，增加铬子层的厚度却可使矫顽力增加。如钴膜不在铬子层沉积后马上沉积，它的矫顽力会下降，而且其程度与延误时间的长短有关。另一方面，新沉积的铬子层使高矫顽力的钴膜外延生长，膜的微晶是单一的六角结构，尺寸分布很窄，六角 c-轴和易磁化方向沿膜面平行取向(Daval 和 Randet，1970)。与此对比，在非晶碳底层上形成钴膜的微晶有 h.c.p. 和 f.c.c. 两种结构，而且晶粒尺寸分布宽、矫顽力小。

已发现金子层对 Co-Ni 磁层的微结构和磁性有类似的影响，金子层的晶体学结构和

Co-Ni 膜(h. c. p. 或 f. c. c.)的点阵结构和它的晶体学取向之间有很密切的关系(Ahn 等，1974)。

也可在 8nm 厚、温度 160℃的铋底层上高真空蒸发沉积制备 30nm、高矫顽力的 $Co_{65}Ni_{35}$膜(Yazawa 和 Masuya，1984)。已揭示，铋和氧原子扩散到磁膜中的晶粒边界，使它们彼此分离和矫顽力增大。

• p. 241 •

磁场诱导各向异性提供另一种解决生产平面内各向异性磁膜的方法，已用蒸发技术在取向磁场中制成几乎是矩形磁滞回线和矫顽力大过 100kA/m 的 Co_xSm_{1-x}($70>x>95$)膜(Nest 等，1982)。含钴量高($x>85$)的磁膜的微结构由非晶基体中的微晶组成。而在含钴量低的膜中则观察到较多非晶结构(Lee 等，1987)。虽然磁滞回线近似完全矩形，但 Co-Sm 膜的记录性能受到限制，因为它的反磁化过程是成核和类锯齿的畴壁运动(Kullmann 等，1984a)。

已制成有纵向磁各向异性的 γ-Fe_2O_3 膜，其过程如下：铁蒸气先沉积，并氧化成 α-Fe_2O_3，后还原成 Fe_3O_4，再氧化成亚稳态 γ-Fe_2O_3(Saton 等，1977)。较直接的方法是用反应蒸发沉积 Fe_3O_4 膜，然后氧化成 γ-Fe_2O_3(Nishimoto 和 Aoyama，1981)。掺钴可增加矫顽力，而加铜可使转变成 γ-Fe_2O_3 的温度降低。

11.4.1.3 溅射生产的磁性薄膜

虽然用化学沉积方法在复杂形状的底板上仍可产生层厚和磁性极均匀的磁膜(参阅 11.4.1.1 节)，它亦要求较小的投资，然而溅射有几个重要的优点：它可以不变成分沉积多元素膜，因为在这种情况下，膜的成分一般与靶材料的相同；可以添加铬、钽或铂，大大改善金属膜的抗腐蚀性能；金属和耐熔材料以及绝缘体都可沉积；溅射沉积的污染水平低；可很好控制膜厚；由于高度自动化和能保证大面积范围厚度均匀，所以加工过程好控制和重复性好；容易在玻璃、塑料和其他非金属底板上溅射，沉积膜前先用衬底溅射清洗底板，除去表面粘污和保证良好的膜黏附性；上面已经提到，可以很容易原位加保护层；可在接近室温或提高底板温度沉积；还可用底板加偏压和改变溅射气体压力调整沉积层的微结构。最大的适应性和方便之处在于整个过程的参数都可单独控制，这样可组合参数，使溅射膜的磁性和抗腐蚀性能达到最佳值。此外，它比镀膜的方法生产能力和产量都可以更高。同时，由于难于维持电镀槽的恒定条件，溅射技术在硬盘生产中变得日渐重要。

• p. 242 •

模块式连接溅射的概念结合如加热或腐蚀预处理步骤，可在一次运转中用不同阴极，按顺序、高产地系统沉积多层膜。这种工序的中心部分是高沉积率的溅射源和多步骤操作循环。一般用厚靶的磁控溅射制做铁磁材料。由于铁磁靶导致磁短路而受到控制，已发展了几种方法去解决这个问题。例如，可用这样的方法改进靶的形状：将靶的一部分当作磁极的构件。另一方案是重新设计磁铁系统，将靶饱和磁化。在这样的磁铁系统中，利用最好的磁体轭安排使磁性材料的质量增加和磁损耗减小(Röll，1986)。

含钴量超过约 70at. %的钴合金溅射在铬底板上，具有 h. c. p. 结构的薄膜，是最有希望的高密度纵向记录硬盘介质。DC 磁控管溅射薄膜硬磁盘已大量生产，其磁性薄膜是溅射在铬层上，30—90nm 层厚，b. c. c. 结构，晶粒几十纳米的 Co-Ni，Co-Cr，Co-Ni-Cr，Co-

Ni-M,Co-Cr-M(M=Ta,Zr,Mo,W,Pt)。它们的矫顽力为80—120kA/m,剩磁为400—800kA/m和相对剩磁为0.7—0.9。100—200nm的铬子层本身也由DC磁控管溅射在镀有Ni-P的铝底板上而制成。

自从Lazzari等人(1967,1969)发现铬底层可增加钴薄膜面内的矫顽力以来,已有很多研究工作去了解这个十分重要的实际结果。铬底层使矫顽力增加的一种推测是,钴合金层的生长特性受到铬底层表面晶体结构的影响很大,它可使在它上面的磁涂层六角晶粒的晶体 c-轴(易磁化方向)在膜面内取向而使它的磁性提高。

提高底板温度(>150℃)和低氩气压下沉积铬时,通常可观察到〈200〉织构。在这样(200)平行表面的铬层上溅射一层钴薄膜会外延生长诱导出(11$\bar{2}$0)织构[(11$\bar{2}$0)平面与表面平行]。这表示,六角 c-轴处于面内,可得到高矫顽力(Ishida和Seki,1991)。相反,无铬底层的钴膜显出 c 轴垂直表面的〈0002〉织构,而矫顽力降低。

• p. 243 •

较低温度溅射铬底层时,Cr膜开始时形成有〈200〉择优取向的b.c.c.结构。与上面提到的情况相比,如钴层是溅射在十分薄、具有〈200〉织构的铬底层上,并在较低温度溅射和只有30nm,则钴层仍然只有〈11$\bar{2}$0〉织构生长(pressesky等,1991)。随着铬的厚度增加,薄膜进一步生长时,观察到大部分沿〈110〉择优取向生长或铬层表面结晶。对b.c.c.结构,Cr的(110)晶面是最密堆集的,因而表面能最低。相信Cr的〈110〉织构可以帮助Co的〈10$\bar{1}$1〉织构长大。已发表的关于沉积铬底层上的Co-Ni和Co-Ni-Cr合金膜的工作都显出〈10$\bar{1}$1〉晶体织构对增大矫顽力是很重要的原因(Nörenberg和Neumann,1991)。另外的文章则提议,要得到Co膜面内最高的矫顽力并不需要Cr底层的〈110〉织构(Hono等,1990)。已发现磁层的外延晶体长大与磁合金和铬底层间的点阵匹配是很敏感的。在铬子层中引入氮,增大点阵空间,使磁层从〈10$\bar{1}$1〉改变到〈0002〉长大而导致矫顽力显著下降(Lee,1988)。在Co-Cr-Ta情况下,铬底层只限在40nm以下的厚度对晶粒-晶粒的外延产生影响。由于表面能减小,更厚时六角 c-轴垂直取向增加,导致矫顽力和相对剩磁下降(Hsu等,1990)。

沉积过程中,与溅射压力和底板温度有关的铬底层的生长形貌对磁性薄膜的微结构和磁性能产生进一步的巨大影响(Werner等,1990b;Yogi等,1990)。如果溅射的原子流动性减小,则生长成孤立晶粒的机会增加,即在高溅射压力、低底板温度和不加底板偏压的情况,这相应于Thornton的微结构区域图。随着溅射压力增加,铬子层的形态从密实结构急剧变到空间分离、直径为几十纳米的柱形结构,而表面变得粗糙,参阅图11-11(Yogi等,1990)。由于不均匀外延生长,磁性镀层复制了铬底层的柱形形貌,而部分磁性晶粒间的空间的分离导致晶粒间交换耦合下降,结果使矫顽力急剧增加,相对剩磁减小,和出现小振幅的锯齿磁畴,得到较低的过渡噪声。

随着柱状铬子层厚度增加,它的柱形直径线性增加,以及由此引起磁性钴晶粒直径增大。此外,随着铬层厚度增加,颗粒间的分离增大,磁膜从连续、交换耦合结构渐渐过渡到准颗粒、只有静磁耦合的结构(Mayo等,1991)。

• p. 244 •

较精确的生长形貌分析显示,底层和磁性层的晶粒是米粒状的多晶,并会有2- 10根柱状的子晶粒,参阅图11-12(Suzuki等,1990)。矫顽力与磁性子晶粒的尺寸有关,在约

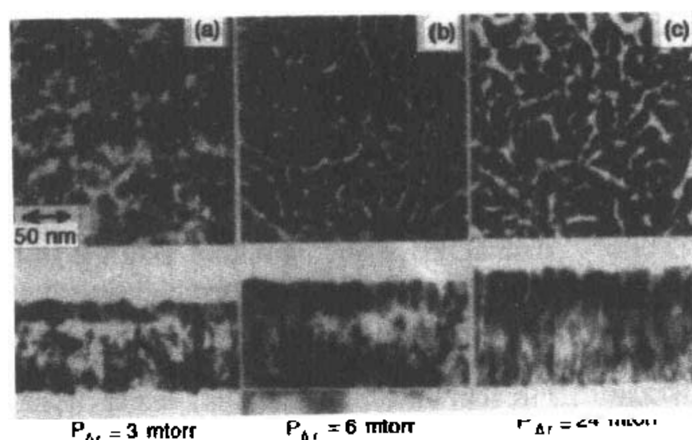


图 11 11　在(a)3mtorr(≈0.4Pa),(b)6 mtorr(≈0.8Pa)和(c)24 mtorr(≈3.2Pa)溅射压力下制成的 Cr/Co-Pt-Cr 记录介质的透射电子显微镜(TEM)照片。上图:顶视;下图:横截面(Yogi 等,1990)

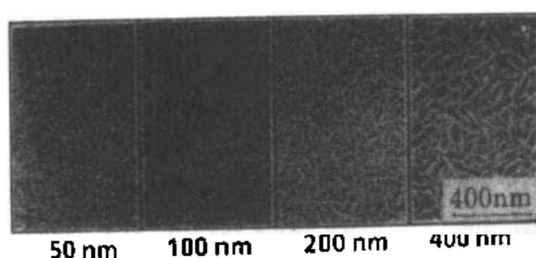


图 11 12　层系统的表面形貌的扫描电子显微镜(SEM)照片:硅底板/C(40nm)/Cr(50—400nm)(Suzuki 等,1990)

40nm 时为最大,这相当于钴颗粒的临界单畴颗粒尺寸。另一方面,介质噪声随米粒状磁性晶粒长度增大而增加。形状各向异性的线状聚集体间有静磁相互作用的微结构和所观察到的相符,即矫顽力最大的最佳厚度的 Co Ni 薄膜,其磁化强度的反磁化机制和球链模型相符(Fisher 和 Khan,1990)。

替代少量 Si,Gd,Ce 和 Cu,可减小铬底层的晶粒尺寸,而使磁性镀层的矫顽力增加(Tani 等,1990)。在铬层下加钛子层可进一步改善性能(Kogure 等,1990)。已发现用另外一些、如钼或 α-钨 b.c.c. 结构做底层材料的磁性镀层具有较小的矫顽力。已有人用钴合金和底板材料间点阵较大失配来解释这种现象(Suzuki 等,1990)。另一方面,发现 β-钨底层可导致降低介质噪声比铬子层更多,这是由于它的单一晶粒结构而降低磁性晶粒间的交换作用的缘故。在钨底层上沉积 $Co_{80}Pt_{20}$ 则可比用铬作核心层得到高得多的矫顽力(Howard,1988)。

已经提到,溅射沉积前在 Al/Ni-P 底板上有意识地造成圆周上的织构,以减小磁头和盘间的接触面积,减小起动和停止操作时的静摩擦和摩擦力。这样的机械织构在 Cr/Co 双层膜中都在平行织构轮廓的圆周方向诱导了所希望的大形状单轴磁各向异性,其大小可与颗粒硬盘中颗粒取向的相比。这可增大矫顽力、矩形比和信号输出。在薄的铬子层中尤其观察到单方向的面内各向异性,已用晶粒织构线形成的链状线长大来解释这种现象。而在磁层内的织构线又和沿磁盘织构线有择优的颗粒耦合(Coughlin 等,1990)。

在固定的溅射中,单个磁盘固定在靶的前面,可用自屏蔽效应得到所希望的磁盘切线方向的各向异性。在溅射靶与盘之间可用一圆形的控制溅射铬原子入射方向的防护遮板达到这个目的(Allan 和 Fisher,1987)。

·p. 245·

在模块式连接溅射薄膜硬盘的过程中，装有盘的平板架绕过固定靶。这种情况有时会出现不希望的单方向的面内各向异性，它可感生信号幅度的调制，特别在靶到底板距离小和氩气压力低时，观察到各向异性效应。其原因与膜的形貌和铬原子溅射的入射角有重大关系，在铬底层中感生晶体结构(Cord 等，1989)。此外，加工过程感生的各向异性和磁控靶所产生的磁场有重大的关系。

在铬子层上的纯钴膜有些缺点：矫顽力随钴膜厚度的增加(为了足够强的信号)下降很快，因此，也为了更好抗腐蚀，钴应和其他金属合金化(Nörenberg 和 Neumann，1991)。

钴和镍合金化使磁晶各向异性和矫顽力都增加(Ishikawa 等，1986)。但由于镍和钴发生铁磁耦合而导致磁化强度稍微减小(Yamaguchi 和 Yanisagawa，1986)。镍使 f. c. c. 相更容易形成(Nishizawa 和 Ishida，1983)，它的晶体各向异性小，因而 Co-Ni 中镍的含量要限制在 35at. %左右。已发现在铬子层上，由 h. c. p. 和 f. c. c. 相组成的、成分为 $Co_{64}Ni_{36}$ 有微结构的薄膜矫顽力最大(Yamaguchi 和 Yanisagawa，1986)。与溅射纯钴相比，在 Co-Ni 膜中一般都观察到较细的晶粒结构，这可能是由于加镍而限制了晶粒长大。实验结果(Hajcsar 等，1987；Spiro 等，1987)和理论计算(Underhill，1988)指出，镍较富集在 Co-Ni 微晶的外层区域。镍集中的涨落可成为磁畴钉扎的中心，导致高矫顽力(Nörenberg 和 Neumann，1991)。加铬到钴内使矫顽力进一步增加，大大改进抗腐蚀性(Beyerhaus 等，1991)。由于加铬可在钴的 h. c. p. 结构中熔融，使磁化强度急剧下降，所以纵向记录用的 Co-Cr 膜，一般都限制铬的含量在 16at. %左右(Sagoi 等，1986)。

·p. 246·

少部分钽代替铬代入 Co-Cr，可使矫顽力在不改变磁化强度下进一步增加到 >120kA/m。Co-Cr-Ta 的优异抗腐蚀性能与 Co-Cr 的相似。在 Co-Ni 中，钴和镍形成固溶体，晶粒外部区域可发生镍富集稍多的现象(Hajcsar 等，1987；Spiro 等，1987；Underhill，1988)。已表明，在 Co-Cr-Ta 中铬在晶粒边界处分凝。底板温度增加，估算钴含量约为 97at. %的富含钴成分的脱溶量增大(Maeda 和 Takei，1991a)。这表示 Co-Cr-Ta 膜的晶粒由清晰的边界所孤立，然而 Co-Ni 膜显示更密堆集的较大晶粒以及较不明确的晶粒边界。因此，Co-Cr-Ta 膜中晶粒间交换作用比 Co-Ni 膜的弱。结果可观察到锯齿过渡区性质的不同，$Co_{86}Cr_{12}Ta_2$ 磁层显示比 $Co_{75}Ni_{25}$ 低得多的调制噪声。当 Co-Cr-Ta 中的磁畴由锯齿边界很好分开时，Co-Ni 小片紧密地横向联接，邻片则桥接在一起。噪声较大的 Co-Ni 膜的磁道边也不明确，参阅图 11-13(Khan 等，1991)。此外，Co-Ni 膜的较高磁各向异性影响磁化强度反磁化时在平面内保留更多部分，引起更宽的锯齿过渡区。但较低各向异性的 Co-Cr-Ta 能部分离开膜平面反转，使过渡区变窄(Khan 等，1990)。

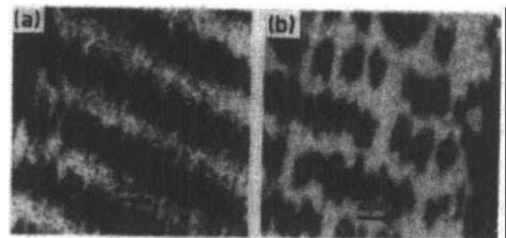
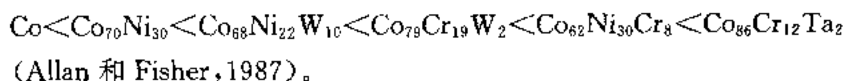


图 11-13 成分(a)$Co_{86}Cr_{12}Ta_2$ 和(b)$Co_{75}Ni_{25}$ 磁化后薄膜(顶视)扫描电子显微镜极化分析图(SEMPA)。磁化强度的成分沿磁道方向(Khan 等，1991)

铬底层上的三元 $Co_{62}Ni_{30}Cr_8$ 膜的矫顽力一般亦比 Co-Ni 的高，但比 $Co_{86}Cr_{12}Ta_2$ 的稍低。可以猜想，铬在晶粒边界处形成非磁性的富铬分凝起着重要的作用，它使晶粒磁性退耦合。此

外，镍使生成富钴的 h.c.p. 和富镍的 f.c.c. 的混合相，这会导致形成层叠缺陷而使磁晶各向异性增大(Ishikawa 等，1986)。Co-Ni-Cr 膜在温度 60℃的潮湿空气中储存时，非磁性氧化物累积在晶粒边界而剩磁下降，但矫顽力增加。在真空中退火 Cr/Co-Ni-Cr 双层膜，也会使其矫顽力增大。可用铬从底层扩散到 Co-Ni-Cr 层的晶粒边界而使磁性晶粒进一步退耦合来解释这种现象(Duan 等，1990)。比较铬子层上不同的合金膜，矫顽力增加的顺序如下：


$Co < Co_{70}Ni_{30} < Co_{68}Ni_{22}W_{10} < Co_{79}Cr_{19}W_{2} < Co_{62}Ni_{30}Cr_{8} < Co_{86}Cr_{12}Ta_{2}$

(Allan 和 Fisher，1987)。

除 Co-Cr-Ta 外，含铂的磁性合金 Co-Pt-Cr 和 Co-Ni-Pt 是当今最重要的薄膜磁盘产品。与 Co-Ni-Cr-M 膜相比(此处 M=Ta，Zr，Mo 或 W)，含铂的溅射磁膜如 Co-Pt，Co-Ni-Pt 和 Co-Cr-Pt 能具有纵向记录所要求的高矫顽力，不需附加底层。而薄膜显示高饱和磁化强度和矩形比。已经认为，含 15—25at.%铂的 Co-Pt 膜的高矫顽力是由于 h.c.p. 和 f.c.c. 混合相的均匀而小的晶粒尺寸和晶粒择优取向的微结构而产生的。为了改进抗腐蚀性，已在 Co-Pt 中加镍或铬。当 $x=12$ 时，$Co_{90-x}Cr_{10}Pt_{x}$的矫顽力最大(Lin，1990)。对 Co-Ni-Pt 的自旋波研究提出，颗粒之间富铂和富镍的材料孤立了富钴的晶粒(Murayama 等，1990)。

• p.247 •

最近，由于实现了用铬非磁性层隔开磁性钴合金膜，减弱膜厚方向的交换相互作用，而增大了对多层介质的兴趣，在保持充足信号时，观察到介质噪声大幅度下降(Palmer 等，1991)。相信多层介质噪声下降是由三种因素结合引起的：较薄磁层的本征噪声减小；每一层的噪声源的统计上的不依赖性加强；受磁层间静磁耦合影响的横向联系噪声减弱。此外，在磁性钴层间插入薄的铬间隔层可使矫顽力提高。

过去为了制备硬磁记录薄膜，已扩展了许多其他溅射成分：如 Co-P，Co-Re，Co-Cu，Co-W，Co-Ni(-N)，或 Fe-Co-Cr。所有情况下，溅射条件(底板温度、压力、偏压等)和成分及膜的微结构之间都有密切关系。微结构、宏观磁性和记录性能之间还有更多的相互作用(Howard，1986)。由于制备条件(即高底板温度)、记录性能(高噪声和由于位过渡处的锯齿畴壁)以及腐蚀或摩擦特性等的欠缺，最终上面提到的磁性材料没能成为高密度记录材料。

有趣的是，没有附加任何子层将合金在氮气中溅射，然后在真空中 300℃温度下保温，就有可能制备$[Co_{70}Ni_{30}]_{98}N_{2}$ 高矫顽力膜。开始沉积时，膜内氮原子百分数可高达 30%，而膜是非磁性的，但在真空中加热后，大部分氮从膜中移去，减小到它的原子百分数为 2%。饱和磁化强度上升，沟道形成，确信膜具有岛状结构。当 Co-Ni 晶体的六角 c-轴平行底板表面取向时，矫顽力可达到最大(Maeda，1982)。

由于 γ-Fe_2O_3 的抗腐蚀性能很好，有许多工作集中在发展溅射 γ-Fe_2O_3 薄膜硬磁盘的应用方面。和以前热蒸发制备的氧化层结果一致(参阅 11.4.1.2 节)，可将 Fe_3O_4 膜在空气中氧化得到它们。在氢气中还原反应溅射 α-Fe_2O_3 膜可制成 Fe_3O_4 膜，但它也可直接由反应溅射制成。可用铁或磁铁矿(Fe_3O_4)做靶，由制备方法而定。加少量不同离子，可能影响膜(Co)的矫顽力、相对剩磁(Co，Cu，Ti)、所要求的还原和氧化温度(Cu，Ti)以及它的微结构(Hattori 等，1979；Tagami 等，1981；Yoshii 等，1982)。加锇到 γ-Fe_2O_3 薄膜已使矫顽

力高达 150kA/m(Ishii 和 Hatakeyama,1984)。铁氧化物膜的磁化强度比金属磁膜的一半还小,为了得到可比较的信号幅度,必须用相应较厚的厚度,就必须付出分辨力损失的代价,这是不利的。

• p. 248 •

11.4.1.4 *磁性硬盘基板*

薄膜应用最广泛的是镁含量 4wt.%、较易加工的 Al-Mg 相对软的合金底板。合金要经过高精度炼纯(Al>99.9%),杂质水平要低,特别是硅和铁杂质可以和合金的成分形成大量十分硬、大颗粒尺寸的金属间化合物,它们能产生严重的表面缺陷。铝片基要盖上一层非晶-非磁性无电镀的 Ni-P 硬的镀层,其厚度约为 20μm,掩盖片基上所有的缺陷。

对低飞行高度(<0.2μm)、存储密度十分高的新型薄膜盘,尤其需要改善底板,使它具有高平整度、低表面粗糙度和低缺陷密度。小直径(≤5.25 英寸)玻璃底板不要求附加镀层,而使人们对它感兴趣。此外,玻璃有许多其他对高密度记录有利的优点:可以精确加工的高表面硬度(高平整度和小的粗糙度),高热阻(高底板温度增加矫顽力),热膨胀小(高磁道密度),高刚度(较薄盘),重量轻(较小主轴马达和低驱动功率),非磁性(与加热 Ni-P 到 300℃以上相比),以及非晶结构(细晶粒介质的噪声低和误码率低)。已发展了三种类型平板玻璃底板:碳酸钠石炭玻璃、铝硅玻璃和玻璃陶瓷。先将玻璃盘抛光,然后化学加强以改进它们的机械性能,抵御张应力。在加强过程中,玻璃表面的碱离子(即 Na^+)在熔盐槽内和大尺寸的离子(即 K^+)交换。离子交换在玻璃表面感生均匀的压应力,使玻璃盘对张应力的机械性能大大加强。此外,氧化铝和氧化锆陶瓷玻璃也已考虑用作薄膜底板。这种情况下,通过附加上釉过程得到高表面光洁度。在这个过程中,在陶瓷盘上镀上 50μm 厚的非晶玻璃。

已考虑的其他材料,包括高机械性能和温度耐久性好的钛底板。此外,有利的底板材料是单晶硅,它具有精确的切削性能,比重低,热膨胀小,而且,甚至在高温溅射过程中,放气也最少。

已考虑用聚醚亚胺(polyetherimide)塑料作非常小直径(≤3.5 英寸)的底板。它们的优点是轻和容易制作注入或压缩模制品。在压制过程中利用有很小表面织构的模具,这些织构很容易传到压制塑料底板,使它也有很细的粗糙度,或有沿圆周方向取向的表面织构。由于磁光盘介质也用玻璃和塑料底板,因此,塑料底板对双方都有利。

• p. 249 •

11.4.1.5 *溅射薄膜硬盘的保护层*

磁头/盘介面的摩擦学性能已变成发展十分低的飞行高度(因而磁头/盘相互作用有很大风险)高密度磁盘驱动装置的重要因素。操作开始/停止阶段的磁头/盘接触引起磁性薄膜的磨损,可引起读出信号振幅损失,甚至对盘造成灾难性损坏。为了保护薄膜记录介质,使磁头不在磁头/盘相互作用中受磨损和增加盘的寿命,需要在薄膜介质上涂覆均匀的保护层。抗磨损的涂层应尽可能薄,小于 40nm,以限制记录过程中的空间损失。保护介质应有低的静态和动态摩擦系数,以保证介质和磁头间没有速度变化和磨损情况下平滑运动。需要保证层间强有力地连接,常由于粘接不好而产生薄膜的机械磨损。如需要附加

腐蚀保护，涂层要密实到不透空气和水汽的程度。

一般在磁层上原位沉积低摩擦系数、30nm 数量级厚的非晶碳润滑层作为薄膜硬盘的保护层，然后用液体润滑剂去润滑镀碳后的磁盘，以进一步增加磁盘的寿命。

碳层的研究主要集中在含有约 20%氢的所谓类钻石(diamondlike)碳层(DLC，i-C，或 a-C：H)方面。它们由高能离子束沉积或在强烈离子轰击下碳氢等离子体聚合而成。DLC 膜的性能和制备条件有密切的关系。在 DLC 膜中有与碳相联的不同键，即 sp^3，sp^2，sp 和 C-H 键。微结构一般由混合键表征。其中有四面体 sp^3 碳阻止形成扩展的三角形 sp^2 配位的石墨结构。其性能与 sp^3/sp^2 的比率、氢的数量(它能使非晶膜结构中的悬空键饱和)以及膜内空洞体积百分数有密切关系(Jiang 等，1990；Schulz 和 Viswanathan，1991)。增加离子能量可有高 sp^3/sp^2 比率，得到更多的类钻石的性质。在 DLC 膜中结合入氢似乎也在稳定碳原子 sp^3 混成的四面体配位中起决定性的作用。

• p. 250 •

由于溅射沉积中碳的能量比离子束沉积的低，也因为没有氢，在硬磁盘上溅射非晶碳涂层的微结构比非晶 DLC 膜的有很多不同，后者一般包含大量混杂碳 sp^3 和氢。溅射的碳主要有与石墨类似的化学键而不是钻石键。已分析过商品硬盘上的碳涂层，并发现包含十分细的混乱取向石墨微晶(<2nm)，只有少于 5%的 sp^3 键(Tsai 和 Bogy，1987)。一般都观察到显著的空隙率，而且磁性底层的柱状生长方向和碳膜之间也没有微结构的关系(Agarwal，1985)。空隙率随溅射功率增加而增多，而溅射碳膜层的硬度和电阻率下降。相反，在较低沉积压力下，空隙率减小，改善了其抗腐蚀的效果(Franco 等，1990)。碳靶的密度也是影响耐磨性的一个重要因素(Zeira 等，1990)。在溅射氩气中增加氢的含量可使碳膜含氢的量增加，并有较高的 sp^3 的特性。此外，观察到摩擦积累单调下降以及抗磨损性能增加(Marchon 等，1990)。在溅射气体氩中加氮似乎可稳定 sp^3 配位，且在碳层的微结构中产生更细的晶粒，大大改善抗磨损性能(Yeh 等，1991)。

摩擦性能的本质是复杂的，因为不仅保护层的机械性能会影响摩擦性能，而且在摩擦相互作用时，表面化学也有影响。碳表面原子在含氧的气氛下化学的磨损是摩擦积累的主要原因，并可被磁头材料所催化(Marchon 等，1990)。

一般说，在溅射碳膜层和磁头接触的介面间用一层很薄的液体润滑剂，可进一步改善薄膜硬盘的摩擦性能和抗磨损能力(Scarati 和 Caporiccio，1987)。用浸泡、旋转涂覆或喷雾的方法，将稀释在三氯-三氟氯乙烷中的液体润滑剂(0.5%—2%)涂在蒸有碳的硬磁盘上，经过溶剂蒸发后，剩下润滑剂的厚度只有几纳米或仅比单层原子稍厚一点。对薄膜应用来说，使用平均分子量约为 5000g/mol 和带有功能活性终端基的全氟化聚醚的低聚物液体更好一些，这样可给底层的金属或碳膜提供足够的化学键。要维持在高转速造成离心迁移下的稳定性，润滑剂要很好地和子层黏附是重要的(Merchant 等，1990)。此外，要求有很强的介面相互作用，以阻挡水蒸气，水蒸气可通过润滑剂从外边扩散，凝聚在润滑剂层的下面，从而抵消了润滑剂的作用。

在碳表面上应用的典型全氟化聚醚是 $R\text{-}[\text{-}CF_2O\text{-}(C_2Fe_4O)_n\text{-}(CF_2O)_m\text{-}CF_2\text{-}]\text{-}R$，这里 $n/m=0.6$，而 R 表示中性平面环形终端基群，它能和碳表面相互作用。这些润滑剂显示较高疏水性，比由 R＝$-COOCH_3$，-COOH，$-CH_2OH$，或-NCO 转化而来的终端功能极性基群具有更低的透水性。后者一般更适合金属或金属氧化物的表面。除了常用的全氟化聚醚

外，有在世界范围的研究工作去探索新的性能更好的润滑剂(Kondo 等，1990)。

• p. 251 •

全氟化聚醚是表面润滑剂所要求的综合各种性能的惟一表面润滑剂，这些性能包括：高度抗化学、生物、热、机械和辐射的性能。另外，由于蒸发气压低而挥发性小，又因为分子量大，厚度很薄，也有很好的成膜性能。此外，全氟化聚醚有适当的表面润湿和伸展性。由于它们的表面张力小、能填充表面的微缺陷。它的润滑性好，使磁头和介质间的摩擦小。与固体润滑剂相比，液体润滑剂的优点是：虽然由于与磁头的强烈接触，它可能被挤走一些，但由于它的表面张力小和伸展性好，它会流回来。这样会形成由润滑剂分子均匀涂覆的表面。根据润滑剂层的厚度，边界或弹性-流体动力学的润滑状态会出现。润滑层均匀地吸附在介质的外表面，其厚度比表面粗糙度的峰间的高度小时，产生边界润滑。而润滑剂的厚度大于或与粗糙度相当时，出现弹性-流体力学状态。在这种情况下，由于磁头对介质的静摩擦力使摩擦系数可能增大。

薄膜硬盘在 Al-Mg 底板上包含五种不同的沉积层：Ni-P(20μm)/Cr(200nm)/Co-Cr-M(M=Ta,Ni,Pt 等)(40nm)/C(30nm)/液体润滑剂(2nm)。值得注意的是，这五层中仅有一层是磁性的。可以期望，将来硬磁盘介质的改进，不仅与磁性部分，而且很大程度上也与非磁性材料进展有关。

11.4.2 高密度视频记录

热蒸发沉积比溅射有高得多的沉积速率。在磁带情况下，是薄膜磁带生产的比较经济的方法。Matsushita 于 1979 年首先生产薄膜磁带。它是在有氧气、一定斜入射角条件下蒸发 Co-Ni 合金沉积而成。这是一种语言指令机器上用的音频微盒式磁带，取名“Angrom”。目前大范围的金属蒸发磁带(ME-磁带)生产中都使用斜入射蒸发。这些金属磁带是 1989 年 Sony 公司在高波段 8-mm(Hi-8)模拟视频系统中使用的。该公司计划生产一种超紧凑(ultracompact)数字音频邮票大小的微盒式录音机，它使用 ME-磁带，可以进行 2 小时数字螺旋旋转扫描音频记录。

由于磁性薄膜的厚度薄，Angrom 薄膜磁带有可以延长播放时间的优点。ME-磁带可以充分满足 Hi-8 模拟视频系统高面记录密度的高记录要求。亮度信号的最小波长(包含黑/白反差信号)是 0.4μm，它相应于位长仅 0.2μm 和 126kfci 的线性位密度。考虑到磁道宽为 27μm，相当于磁道密度约 1000tpi，最小的位面积是 5.4μm^2/位。

• p. 252 •

11.4.2.1 高密度视频记录的磁性薄膜

ME-磁带的片基是 10μm 厚的聚乙烯对酞(PET)薄膜，参阅 11.4.2.2 节。斜入射和反应沉积的磁膜平均成分为$(Co_{80}Ni_{20})_{80}O_{20}$，厚度约为 200nm，包含很小的 Co 和 Co-Ni 微晶，并混杂有钴和镍的氧化物。斜入射沉积过程中，这些微晶在细晶柱中生长，而晶柱则沿平行沉积平面的方向取向，而此平面是由底板的法线和斜入射的蒸气流量方向确定的，倾斜于沉积方向。柱状晶粒这样生长的结果是和膜的表面形成一个角度，并向膜平面倾斜，还弯向磁带的表面。柱状晶粒在磁带基片上的投影与磁带运动的方向平行，如图 11-14 所示。

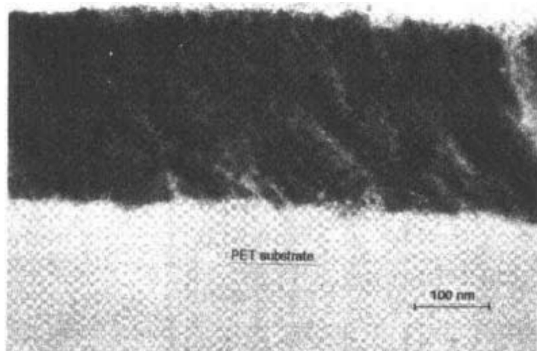


图 11-14 在 PET 底板(10μm)上 Co-Ni-O 薄膜(200nm)的 ME-磁带(横截面)的透射电子显微镜(TEM)照片

倾斜长大的形态感生一种本征的单轴各向异性,原则上它有和柱形相同倾斜的取向。但由于晶体学 c-轴的倾斜取向,而使这种各向异性的主要来源是晶体各向异性(Kita 等,1981; Richter 和 Hibst, 1991a; Speliotis 和 Judge,1991)。此外,由于是伸长形状的晶柱,所以必须考虑形状各向异性(Ho 等,1989)。磁化强度也类似地倾斜取向,但由于退磁作用,其与底板表面所成的角度稍小(Richter 和 Hibst,1991b)。

Knorr 和 Hoffman(1959)及 Smith(1959)于 1959 年分别首先报道了铁和 Permalloy 的斜入射诱导磁各向异性。稍后,Speliotis 等人(1965)报道了关于钴的斜入射磁各向异性。现在一致认为,斜入射热蒸发沉积薄膜的有序生长机制是,由于几何的自屏蔽效应而形成行或链状微晶(Smith 等,1960),与底板法线所成的斜入射角为 α 时,引起膜的柱状微晶结构与蒸发源,也是与底板法线所成的倾斜角为 β,这样

$$2\tan\beta \propto \tan\alpha \tag{11-1}$$

应该提到,这种所谓斜入射蒸发过程的正切规则不是对所有使用的材料和底板温度都是有效的。但对低底板温度斜入射在塑料底板的 Co-Ni 情况,它与实际几何情况近似得很好。

斜入射 $Co_{80}Ni_{20}$ 膜的易磁化轴随底板温度和入射角而改变。高底板温度时,易轴容易与入射平面垂直,而高入射角使易轴易与入射平面平行。

• p. 253 •

假定在 α 为 0～60°间低入射角沉积的 Co-Ni 膜中,形成由排成行的空洞分离的类板状晶柱的磁化强度择优轴与沉积平面垂直。α 大于与法线成 60°较大值时,观察到单轴各向异性,矫顽力和相对剩磁急剧增加。已假定晶柱为柱状空洞围绕的类棒状(rodlike)结构,而本征的单轴各向异性与类棒状组织平行取向,即也与沉积平面平行,与底板法线倾斜 β 角。本征磁各向异性方向与膜表面之间的角,$90°-\beta$,随入射角 α 减小而增大。

孔隙的尺寸在 $0°<\alpha<60°$ 的情况,定义为邻近小平板间的距离,而 $\alpha>60°$ 的情况,定义为邻近棒间的距离。膜的晶粒尺寸随入射角 α 增大而增大,但磁化强度却因多孔性增加而下降。升高底板温度可使装填密度增加。电子衍射结果指出,虽然 $Co_{80}Ni_{20}$ 膜在一些情况下有痕量的 f.c.c. 相,但主要的为 h.c.p. 结构(Speliotis 等,1965;Kita 等,1981;Zeder 等,1987;Gau,1989)。c-轴织构随入射角增大而增多,而且沿蒸发方向的投影而取向。在高入射角的膜中,Co-Ni 的晶柱是有高缺陷密度的单晶,而晶柱的 c-轴和柱轴不相重(Ho 等,1989)。

在 60°以上高入射角产生的高度多孔性、类颗粒的微结构,原则上相当于 ME-磁带中的 Co-Ni-O 层的微结构。在低入射角生长的 Co-Ni 膜中,观察到锯齿畴壁结构。但在 α 大于 60°生长有择优微结构的 Co-Ni 膜中则观察不到。这些高角膜用不均匀转动过程反转它

们的磁化强度。这和它们的多孔性和类棒组织的类颗粒磁性是一致的(Ho 等,1989;Speliotis 和 Judge,1991;Richter 和 Hibst,1992)。

• p. 254 •

和上面讨论的以固定入射角的斜入射蒸发过程形成对照的是,ME-磁带的制造过程中,Co-Ni 是在连续移动的聚酯膜和变动的入射角斜入射情况下沉积而成的。参阅图11-15(Feuerstein 和 Mayr,1984)。这种情况下所形成的膜的矫顽力和相对剩磁都较大,而表面粗糙度则较小。因为在最大入射角时比最小入射角更容易成核和开始长大,而在较小角度比最大入射角时更容易继续长大(Nakamura 等,1982)。这是为什么在生产设备中带有片基的冷鼓经过钴和镍的蒸气时的运转方向(如图 11-15 所示)与蒸发气运动方向相反的原因。有孔径的遮板控制沉积过程中蒸气流连续改变入射角的范围。这决定柱状微晶生长的条件,并得到它们弯曲的外形,参阅图 11-16 (Feuerstein 和 Mayr,1984),它们会影响蒸气沉积膜的最终磁性。在 ME-过程中,一般使用 40° -90°间的入射角范围,以保证得到最好的晶柱外形,使它在运动方向的本征各向异性偏出平面约 35°角(Richter 和 Hibst,1992)。由于膜平面的形状各向异性,磁化强度只倾斜平面约 20°角(Richter 和 Hibst,1991a)。

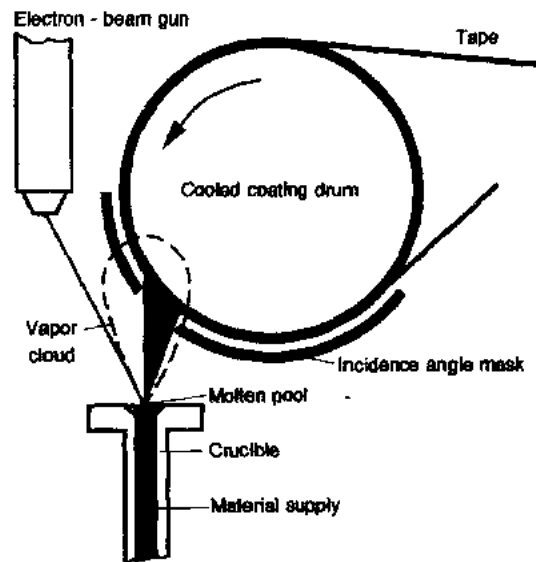


图 11-15 在连续绕卷 PET 片基上沉积 Co-Ni-O 膜进行 ME-磁带生产的典型电子束蒸发示意图,典型涂层宽是 60cm,而涂速可达 100m/min。摘自 Feuerstein 和 Mager(1984)

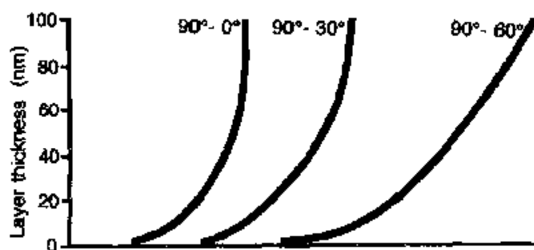


图 11-16 利用图 11 15 所示的蒸发装置在不同斜入射角范围沉积 100nm 厚 Co-Ni-O 膜的晶粒分布曲线(横截面)。摘自 Feuerstein 和 Mayr (1984)

在 ME-磁带生产的反应和斜入射蒸发过程中,磁性记录层的磁性和机械性能受结合到磁膜中氧气数量的影响很大。此外,沉积过程中注入氧的空间方位对 Co-Ni-O 膜的微结构和磁性也有很大的影响。氧气主要与倾斜的晶柱作用,增大晶柱间的磁性分离。一般说,单轴各向异性和矫顽力都随倾斜角和氧含量增大而变大,而磁化强度却下降。对一定的蒸发材料来说,加氧可使产量增加,因为用较低斜入射角已足以达到所希望矫顽力的增大。由于 CoO 形成 293K Néel 点的反铁磁性,可以假设它与金属钴芯相互配合(Yamazaki 等,1987)。已观察到噪声随氧气量增加而下降。这可能由于减少颗粒间耦合而降低位间过渡区锯齿的不规则性和更多类颗粒的微结构的缘故。值得注意的是,随着氧含量增加,由于矫顽力增大和较尖锐的过渡层,信号先增加,然后由于磁化强度下降而使信号减小(Sato 等,1991)。加氧的进一步效果是改善对片

基的附着性能。此外,由于膜表面机械硬度和抗磨损性能增加,以及减少与磁头的摩擦力而改善摩擦性能。最后,但是重要的是,加氧可以大大改善 Co-Ni 的抗腐蚀性。

· p. 255 ·

ME-磁带中 200nm 的 Co-Ni-O 薄膜具有约 50nm 单畴尺寸的颗粒,以及 400kA/m 十分大的饱和磁化强度。它近似等于厚度 2μm 的高性能金属颗粒磁带(MP-磁带)的两倍。较高磁化强度的原因是磁性薄膜内孔隙率和非磁性相比例少。优良磁性的 ME-磁带与 MP-磁带相比有显著不同,比较由本征的易磁化方向所决定的相对剩磁大小,MP-磁带的相对剩磁只有 0.8,而 ME-磁带却有 0.95。还有,薄膜的开关场分布极窄。Co-Ni-O 膜的矫顽力可高达 90kA/m 左右(Richter 和 Hibst,1992)。

与最好的 MP-磁带相比,金属蒸发磁带在波长小于 1μm、高记录密度时的输出增加(Luitjens,1990)。可用它磁化强度的增加来说明这种改善。此外,由于垂直取向晶粒数目增加,尤其在其表面,ME-薄膜的各向异性垂直成分增大,减小过渡区的退磁能,对小过渡长度的高密度记录有利,参阅 11.4.3 节。此外,由于 Co-Ni-O 薄膜的类颗粒磁性晶粒倾斜取向,使磁性子单元长度损失减小,它的记录性能可与纯垂直记录相比,参阅图 11-2。ME-磁带的另外优点是它的峰移。非线性码位间干扰或峰移对纵向和垂直记录的模式是相反的。倾斜取向各向异性的介质应提供非线性峰移小的中间状态(Mallinson,1989)。

ME-磁带在记录过程中,接近易轴的磁化强度用非均匀转动实现其反转,而不是通过畴壁位移(Ho 等,1989;Speliotis 和 Judge,1991;Richter 和 Hibst,1992)。记录性能与磁带相对磁头运动的方向有密切的关系。读出脉冲有很大的不对称性,并与磁带运动方向有关。磁带运动的两个方向的脉冲高度和宽度是不相等的。当磁头沿柱状晶粒取向的方向运动时,记录性能最佳(Krijnen 等,1988)。

未润滑的 $Co_{80}Ni_{20}$ 薄膜的摩擦和磨损与其背面的表面的性质有密切的关系。柱状晶粒的取向对摩擦有重要的影响。磁头沿柱状晶粒取向方向运动的磨损率比相反方向的低(Harth 等,1989,1990)。除柱状晶粒外,原有的缺陷,如裂纹或尘埃颗粒是造成 ME-磁带磨损的原因(vom Wege 和 Hornbogen,1989;Harth 等,1989,1990)。高聚物片基的表面微粗糙度(外形)和蒸发沉积磁层在塑料底板上的黏附性能也对薄膜介质机械耐久性有重大影响。为了使薄膜很好与高聚物底板黏附,在 ME-磁带制造过程中,要包含有对未涂高聚物卷进行反应等离子体预处理步骤。这种预处理改善了高聚物的化学表面性能,改善高聚物与沉积金属的化学联接。此外,可用辉光放电后处理步骤来人工老化。

· p. 256 ·

直接在磁性 Co-Ni-O 层氧化的表面加上几纳米厚减小摩擦的液体润滑膜,可使运行性能和静止画面的操作得到进一步重大改进。一般可用凹板滚涂或喷雾涂技术,将润滑剂涂在柔软的磁介质上。为了发展适当的能与磁性底层有较好黏附性能的润滑剂,要有像 11.4.1.5 节所提到的薄膜硬磁盘的摩擦保护那样相同的策略考虑。

11.4.2.2 *薄膜视频磁带的片基薄膜*

由于薄膜原则上复制其底板的外形,而不可能补偿底板的较大缺陷。因此,薄膜介质所用的底片要比现用颗粒介质的底片的表面更光滑和平整,以减少记录过程的带-头空间损失。对高记录密度和短波长,如 Hi-8 视频系统、波长 0.4μm 的情况尤其是这样。此外,

ME-磁带要求特别低缺陷密度的片基薄膜。一般使用挤压成型的高聚物片经双向拉伸而制成的 10μm 厚的聚乙烯对酞(PET)底基。为了增加视频盒式带的体存储密度,片基薄膜厚度减少到 4μm 或更小,但要有适当的机械性能。热蒸发过程在片上产生很大的热负荷,此外,改进的薄膜视频磁带也要求更高底板温度的沉积过程,因此已考虑使用改善耐热性和在高温时尺寸较稳定的新片基薄膜材料。它们包括聚乙烯-2.6-萘亚甲基(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚芳族聚酰胺(PA)。

正如已经提到的,薄膜介质要求十分平滑的底片。但为了防止黏结和保证适当的运行性能以及在录像机中的静止画面时间,却又要避免过高的表面光滑度。此外,片基的处理性能必须适当。因此,薄膜磁带的片基薄膜必须配有引入一定数目十分小的无机颗粒的单独分离的薄层。经蒸发沉积磁性层后,可观察到 ME-磁带表面上有几十纳米高、直径约 200nm、面密度约为 10 个/μm^2 的小突出物。它们产生一确定的十分低的表面粗糙度,使磁带有适当的运行和耐用性能(Tomago 等,1985)。

• p. 257 •

11.4.3 垂直磁记录磁膜

数字视频记录消费领域下一步发展阶段包括数据率达 130Mb/s 高分辨电视(HDTV)和小尺寸盒式视频磁带,要求更高性能视频磁带以满足 Hi-8 系统,需要只有 1 2μm^2/位的更小位面积(Luitjens,1990)。磁道宽 10μm,位面积 1μm^2/位表明位长只有 0.1μm 或记录密度为 250kfci。只能由改进的薄膜磁带才能达到将来视频记录所要求的高线密度,因为颗粒介质的磁化强度、层厚和颗粒取向都受到严重限制。一种办法是改进现有的 ME-磁带,另一办法是用磁层内磁化强度垂直成分更高的磁膜。除了视频记录这个目标外,正将垂直介质应用到硬盘系统。接触或准接触的垂直记录硬盘介质已显示出有希望超过 100kfci 的高记录密度。

由于如图 11-17 所示的记录位间磁化强度过渡区的退磁场,纵向介质的记录性能在高位密度时受到限制。为了减少通常纵向磁化强度的退磁场,达到增加数字信息记录的密度,磁层必须减薄。然而在极高密度时,磁头接收的信号接近探测的最大极限,而信号-噪

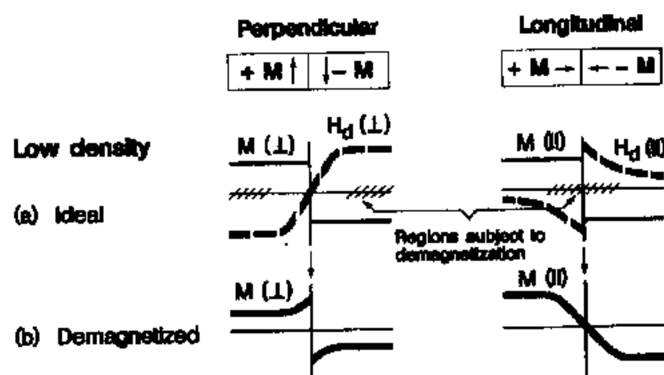


图 11-17 垂直和纵向记录中磁化向量过渡区的简单模型。其中假设为理想的记录过程,初始磁化强度过渡区为阶梯式变化,H_d 是退磁场,而 M 是磁化强度。摘自 Iwasaki((1988)

声比变为不适当，使生产无缺陷的极薄磁膜变得困难。

参阅图 11-18，已有人将垂直磁记录提议为一种高密度记录的新方法。由于它要求 100—300nm 厚的磁膜，可以避免了最后的困难。后者相对厚的层厚度消除了对底板不完整的灵敏性，并可使磁膜的缺陷较少而出现较少的位错误。

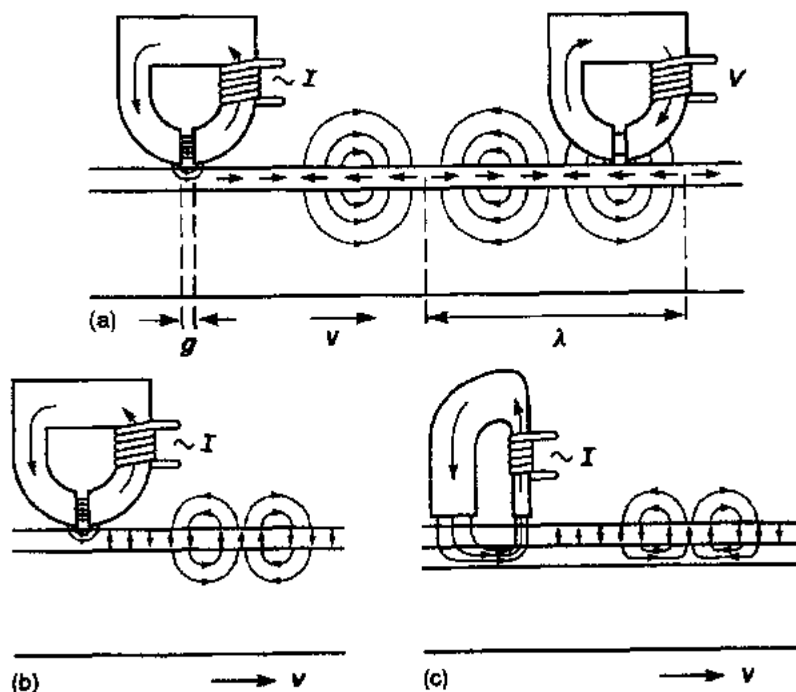


图 11-18　记录过程侧视图。(a) 用环形磁头纵向记录，(b) 用环形磁头和单层介质垂直记录，(c) 用单极磁头和双层介质记录。标示的是写入电流 I，读出过程中感应电压 V，缝隙长度 g，磁头对介质速度 v，以及记录波长 λ。同时标出记录信号的磁通线，记录层中磁化强度的方向，读出过程的磁通线。只画出纵向记录的读出过程(Bernards 和 Schrauwen，1990)

1977 年在 Co-Cr 磁膜上观察到垂直磁记录(Iwasaki 和 Nakamuya，1977)。直到现在，这种磁性材料仍显示出最有希望的磁性(Chen，1991)。垂直磁记录是以磁化强度的方向与介质表面垂直的磁存储介质为基础的。稳定垂直膜平面的磁化强度图形化分析，需要用垂直膜平面的大的磁单轴各向异性以抵消与饱和磁化强度成正比的退磁场。

• p. 258 •

已经发现，介质中的垂直磁化强度成分有利于形成稳定和高填充的记录状态。然而在纵向记录中，过渡区附近的内部静磁退磁场随位密度的增大而增大，但在垂直记录中，这样的退磁场却减小，而在无穷大密度时趋于零。因此，垂直记录介质两个磁化强度方向相反区间的过渡区要比纵向磁化的更陡些，而且原则上在高密度记录时理想的类阶梯反转是可能的(参阅图 11-17，Iwasaki，1988)。实际上，垂直记录由晶柱内柱状的尺寸或晶粒大小所控制。可以期望，由于柱状晶粒垂直取向和晶粒直径很小，长度损失效应减小，参阅 11-2 节。

此外，在垂直记录中沿磁道宽度方向的磁通泄漏可以很小，因此可以提高磁道密度。

用垂直硬磁的单层介质和普通的环-芯磁头，利用如图 11-18(b)所示的它的垂直磁场

成分，就可实现垂直记录。在此情况下，用附加有高饱和磁化强度和只有10nm厚的Permendure(Fe-Co)半硬磁薄膜底层可进一步改善记录性能(Iwasaki和Ouchi，1990)。要维持和最小粗糙度的表面紧密准接触和最小磁头到介质的距离，才能用环形磁头实现高位密度的垂直记录。

• p. 259 •

在极高密度记录时需要用双层介质，其中有一层是配套的，层厚相对来说更厚(0.5—1μm)，例如$Ni_{80}Fe_{20}$高磁导率的软磁子层。与产生集中的垂直磁头磁场的所谓单极磁头相配合，Permalloy软磁底层提供磁通回路，参阅图11-18(c)。实验室中已测得在Ni-Fe/Co-Cr双层介质中高达680kfci的线记录密度(Yamamoto等，1987)。虽然输出仍不够高到实用程度，但可预想，双层介质的潜在应用前景是很好的。因为输出水平以及密度的限制主要由磁头的性能所决定。另一方面，由于记录时不可控制的畴壁运动，软磁底层在双层介质中可产生很大的噪声。

对钴的情况，它的h.c.p.结构的晶体c-轴必须垂直膜面取向。由于钴薄膜的退磁场比它的各向异性大得多，任何用作垂直记录的钴层必须用非磁的成分稀释，它可以减小饱和磁化强度以及相应的退磁能，但又能保持足够的垂直各向异性场强度。

加铬到钴中可减小它的饱和磁化强度和垂直单轴各向异性。由于形状各向异性能和饱和磁化强度有关，因此它比垂直晶体各向异性下降快。这样使磁化强度沿垂直膜面取向比在面内取向可以更容易达到前面所述的条件。铬的浓度约在18—27at.%时能符合这种条件。这样相对高的铬含量还有使膜具有高度抗腐蚀性的好处。

用上面所提到的铬成分，在制备Co-Cr膜的溅射或蒸发过程中，首先形成几十纳米厚、晶粒混乱取向、磁化强度在面内和低矫顽力的非晶或细晶粒的起始层。随后有垂直晶体和磁取向的圆柱形或圆锥形晶粒长大。起始过渡层的厚度、圆柱晶粒的形貌、垂直晶体的和磁单轴各向异性的程度和特别的沉积条件有很大关系，并受底板的影响(Werner等，1988，1989，1990a；Hädicke等，1989；Demczyk，1991)。此外，底板的预处理，例如用离子束，能很大影响其成核的条件，因而影响生长Co-Cr膜的磁性和微结构(Sugita等，1989)。由于Ge，Ti或Si外延生长薄子层可以防止形成混乱取向过渡层，所以可增加c-轴垂直膜面的取向度，并可促进增加磁各向异性的清晰的圆柱微结构的晶粒成长(Futamoto等，1985；Hädicke等，1989)。这样的底层能有效地达到高输出和高密度要求。电子全息照相已揭示：甚至用环形磁头记录，磁化强度都能全部穿透Co-Cr膜整个厚度。

• p. 260 •

垂直各向异性、矫顽力和饱和磁化强度都随底板温度增加而增大。这可能是由于晶粒内离解，变成具有铁磁富钴和非磁或弱磁的富铬组分的成分不均匀的微结构的缘故。底板温度在100—300℃左右严重增大这样的分凝。除铬在晶粒边界富集外，成分分凝产生了类颗粒的微结构；在每根柱内出现了细的伸长小片晶，它们沿生长方向平行取向，并为类菊花图纹的顺磁区所包围，参阅图11-19(Maeda和Takahashi，1990；Maeda等，1991b；Takei和Maeda，1991)。

Co-Cr的微结构和磁的连续性受底板温度的影响，并从有均匀成分的晶柱(它们间有磁性交换耦合)变成磁性孤立的用转动反磁化的类颗粒、铁磁脱溶或类团簇的磁畴；后者的性质对高密度记录有利。因此，为了得到高记录密度、高记录输出和低记录噪声，用约

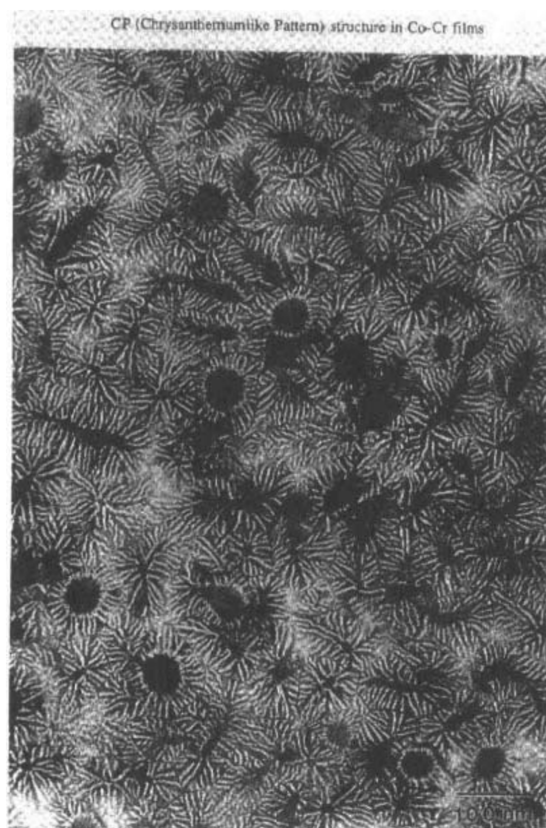


图 11-19 提高底板温度到 200℃沉积的 $Co_{78}Cr_{22}$（顶视）化学腐蚀膜的透射电子显微镜(TEM)照片（Takei 和 Maeda，1991）

200℃高底板温度和高垂直磁各向异性和高矫顽力的 Co-Cr 层是有利的。圆柱形晶粒间应该是密集的、磁性退耦合，并应延伸整个膜厚。已在低底板温度制备的低矫顽力的 Co-Cr 层中观察到高噪声水平，这些噪声是由记录过渡区内弯弯曲曲和磁泡材料发现的类似的条纹磁畴所引起的。这种情况下，由于晶柱间的交换耦合，磁化强度的反转是由畴壁运动所引起的。

· p. 261 ·

一般相信，高温制备的 Co-Cr 膜中的类颗粒微结构适合记录尺寸与晶柱大小相当的小位。由于观察到圆柱间成分的分凝，因此，甚至比圆柱直径小得多的磁畴也可能稳定。这表示，用 Co-Cr 膜记录像 1 位/μm^2 这样高的面记录密度也是行得通的。

有许多加入第三种金属元素到 Co-Cr，企图改善材料的垂直记录性能的尝试（Chen，1991）。试验过添加 V，Nb，Ta，Mo，W，Ni，Rh，Pd 或 C，但没有重大的改进。直到现在，为了避免沉积过程用高底板温度，添加第三元素使 Co-Cr 基膜中诱导分凝方面仅有较小的成功。这表示，还要使用像聚酰亚胺那样高温稳定的十分昂贵的片基薄膜。

除以 Co-Cr 为基的薄膜外，还有许多其他有垂直各向异性的磁性层材料，它们原则上可用作垂直记录，如 Co-V，Co-Mo，Tb(-Gd)-Fe，Co-O，Fe-M-O(M＝Si，Sn，Co)，$BaFe_{12}O_{19}$，多层系统 Co/M(M＝Pd，Pt)，无电沉积的 Co-Ni-M-P(M＝Mn，Re)，电化学沉积制备的 $Co\text{-}Co(OH)_2$，以及在阳极氧化的铝底板(alumite)的针形网格微孔内的 Fe，Co 或 Ni 的针形电流沉积(Chen，1991)。有垂直各向异性和非常高饱和磁化强度的 Co/Ni 多层膜也属于此一类(Daalderop 等，1992)。虽然这些材料中一部分在磁光记录中占有重要地位，但由于不同原因，这些材料对垂直记录工业的发展并不重要(Sonnberger 和 Hibst，1988；Hibst 和 Sonnberger，1988)。直到现在，溅射或电子束蒸发的 Co-Cr 是发展垂直记录的主导材料。

Co-Cr 介质高密度记录性能的进一步发展主要由新的高效率的单极磁头的进展所决定。它要减薄主极的厚度，要有高读出分辨率和写入特性。为了满足这些要求，要有高饱和磁矩的主极材料。而磁头材料已从 Permalloy 改为高饱和磁化强度的 Co-Zr-Nb 非晶。现正在研究有十分高的饱和磁化强度的新铁基材料，如 Fe-C，Fe-Si 和 Fe-N 等。

Co-Cr 垂直介质工业应用的决定性问题在于磁头/介质界面的摩擦问题，包括机械耐久性、磁头运行性能和磁头接触处的磨损(Schilberg 和 Hibst，1991a)。介质耐久性的关键

点是磁头接触处的擦伤而可能引起的致命损伤。已发现加Ru,Ta,Zr和W-C可有效加强Co-Cr介质的机械强度。进一步还要求加仅有10—20nm厚的薄保护层。一种办法是使用碳膜,参阅11.4.1.5节。另一种办法是热氧化,使Co-Cr层的表面形成Co-Cr-O硬保护层。为了达到低摩擦,以避免底层薄膜沿磁道方向的不可逆形变(Schildberg和Hibst,1991b),应附加一层顶层液体润滑膜,参阅11.4.1.5节。此外,已发现,Co-Cr层在适当预处理片基上的附着力对介质的磨损以及伴随的寿命都有很大的影响(Ouchi,1990)。改进摩擦性能的另外要求是低的薄膜应力。

• p.262 •

11.5 颗粒和薄膜介质的比较

颗粒涂层的磁性几乎全部由其磁粉的磁性所决定。磁性从干粉到涂层完成的变化是相对轻微的,而且一般能预测。相反,颗粒涂层的机械性能大部分由包埋磁粉颗粒的高聚物黏合剂所决定,它们占涂层体积的50%以上。因此,可以在很大范围内,用改变介质的无机/有机化合物结构的成分,比较容易地分别改变和控制它的磁性、机械和化学稳定性。相反,用改变薄膜微结构的方法去分别改变磁性薄膜的性能是比较困难的,因为磁性薄膜一般仅在1(ME-磁带)或2个(薄膜硬盘情况)沉积步骤完成。

已经提到,窄过渡区长度允许高记录密度和得到较高的输出。数字记录可用减小层厚、减小退磁的方法来减小过渡区域。颗粒介质要制备层厚减小,但表面又十分光滑的均匀层,会使困难增大。薄膜介质有较宽范围的化学和物理沉积方法,可将任意无机材料沉积在任意的底板上,其厚度范围可从单层(典型的相当于0.1nm)到几微米,可以制备成低表面粗糙度和高均匀性的薄膜。

典型的颗粒介质只有20%—50%的磁粉体积浓度。在不损失表面平滑度和机械稳定性时,要进一步增加磁性材料的体积浓度是极端困难的。添加非磁性无机颗粒以改善摩擦性能会进一步减小磁性材料的体积百分比。此外,金属颗粒的磁性颗粒表面还要有钝化层,还会进一步减小磁化强度。这样,颗粒介质所能达到的磁化强度受到重大的限制。相反,可能制备磁性体积百分数大大超过50%的有微结构的薄膜,因而得到比颗粒介质更高的磁化强度。由于硬磁相和非磁性材料的比率很大,磁性薄膜中虽然也会含有微孔和空洞,但与颗粒介质相比,它每单位体积内有很大数目的磁性子单元。另外,这两种情况有类似的颗粒特性和晶粒尺寸。对视频模拟记录那样部分穿透的记录,这是特别重要的。高频存储时,介质表面有高磁化强度比Co-Ni-O薄膜的小层厚度有利得多。

• p.263 •

磁性薄膜的磁性晶粒磁取向是它的进一步的明显优点:颗粒记录介质制备过程中,将针状颗粒纵向取向是相对容易的,这表示,平行于介质相对磁头运动的方向取向。但对于磁性微结构倾斜的记录(参阅11.4.2.1节),或垂直记录(参阅11.4.3节),这两种情况都有希望得到极高的线记录密度,但要制备既有适当的颗粒高取向度,又有高表面平滑度的颗粒涂层是十分困难的。相反,可以用几种方法很容易调整薄膜中的磁取向。例如,用倾斜或垂直的空间方位入射,或在适当的于层上外延生长,或用机械方法制成有织构的底板,造成晶体确定的生长过程。

当纵向记录写入的位长度减小到0.2μm或更小时，为了得到小的过渡区长度和高信号/噪声比，要求记录介质中磁性子单元的尺寸甚至更小。随着颗粒尺寸减小，颗粒介质要均匀分散超细颗粒，以及将它们在涂层中磁取向的困难增大。此外，还要在金属颗粒的表面有保护层。随着磁粉细度加大，保护层材料对细针状颗粒的铁磁芯的比例相对地加大，而保护层又有较低的比磁化强度，最终会引起磁粉磁化强度的下降。在薄膜介质的情况下，有许多可影响其微结构的方法，使薄膜介质从非晶到极小尺寸微晶和窄尺寸分布。为得到窄过渡区、窄开关场分布和低噪声，要将晶粒彼此物理分离，这样可使晶粒间的交换耦合程度减小，可用添加少量非磁性材料或微孔洞来实现。例如，用斜入射蒸发制造或在特别的子层上或相应预处理的底板上沉积有孤立柱晶的磁膜。典型的磁性薄膜可以比颗粒介质多5—10倍的磁性独立起作用的子单元。

薄膜介质的介质噪声随记录密度增大而增大，这是由于过渡层内畴壁热涨落所引起的。颗粒介质的情况与此正相反，是由磁晶粒的磁耦合产生弯曲或锯齿过渡层所引起的。只有当其他噪声源，如记录系统中的电子噪声不是限制因素时，高记录密度磁性薄膜中的噪声才是严重的问题。

• p.264 •

与颗粒磁层相比，磁性薄膜的缺点是，它与磁头的微摩擦相互作用一般都很灵敏。常用另外的磁性颗粒或更多非磁的细无机粉末加入高聚物黏合剂和基本磁性颗粒中去调整颗粒层的摩擦性质，如磁头磨损和介质磨损。α-Al_2O_3，α-Fe_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2，ZnO或锌铁氧体材料都可用作这样的目的。许多情况下，还在形成涂层时加入润滑剂，它们聚集在颗粒涂层的小孔中，然后可从这些储存空洞连续地迁移到表面，扩展成均匀的薄层。薄膜介质是根据减少摩擦问题而采用不同策略的。首先选择能高度抗磁头材料磨损的磁性薄膜材料，第二，磁性薄膜介质必须有一层固体或液体的附加薄保护层保护。或者，最好的办法是同时使用固体和液体润滑剂；它可减小磁层和磁头间的磨损和摩擦力。这些润滑剂在磁性薄膜沉积后第二和第三步时加入。此外，表面粗糙度必须优化，使磨损和摩擦减小。虽然十分平滑的表面给出最好的记录性能，但不幸的是，它也有利于出现不希望的磁头对介质的黏附，而造成高摩擦系数的出现。稍粗的表面能改善摩擦性能，但由于空间损失而减小磁头输出。这表示需要一种折中的表面粗糙度。

磁性薄膜不仅对摩擦的相互作用比较灵敏，而且一般也比颗粒介质易受腐蚀，特别在含氯和硫的气氛以及在高相对湿度和提高温度时。虽然能发生磁性整体变化，但最重要的是由此引起磁性缺陷的微观小腐蚀部位出现。克服腐蚀的最好办法是选择已经充分氧化的亚铁磁薄膜材料，例如，γ-Fe_2O_3。但大多数情况下，为了高输出，需要高磁化强度而选择金属铁磁合金。此时可添加如镍或铬合金化元素到磁性合金中作为防腐蚀的保护。由于这些添加的合金成分改变磁性材料的电化学势和阻止电流的作用而增加防腐蚀的稳定性。另一方面，添加元素和空气中的氧之类一起，在磁性薄膜表面上或稍下层形成一稳定的钝化层。保护薄膜不受腐蚀的另一种办法是附加一层薄的、但密实的保护层，它也起摩擦掩膜的作用。

• p.265 •

结论是，高产量的物理蒸发沉积设备，以及控制磁性薄膜材料的进展，底板制备的重大改进，保护和润滑层的发展，已使薄膜介质不仅在性能方面，而且在价格方面都能与通

常的颗粒介质竞争。利用经验的方法结合定性的模型试验得到了许多沉积技术、各种各样合金的宏观磁性和记录性能方面的知识。进一步的工作需要在薄膜冶金学和固体化学基础上较详细地去弄清制备过程、成分和微结构间的关系。另一方面,需要在微磁学、记录物理、微摩擦学和腐蚀机制方面有较深入的了解,去发展21世纪所需要的新的薄膜介质。它们要有更高的矫顽力和磁化强度,适度的各向异性,进一步改善的运行性能和环境稳定性。虽然对颗粒介质也能期望将来有重大改进的潜力,尤其与金属和钡铁氧体有关的方面。但可预期,只有薄膜介质才能充分满足可预见的将来对数据率和记录密度的特别强烈的需求,以保证磁记录在大规模信息存储中的优势地位。

11.6 参考文献

Admon, U., Dariel, M. P., Grünbaum, E. (1986), *J. Appl. Phys. 59 (6)*, 2002–2009.

Admon, U., Dariel, M. P., Grünbaum, E., Lodder, J. C. (1989), *J. Appl. Phys. 66 (1)*, 316–319.

Agarwal, S. (1985), *IEEE Trans. Magn. 21 (5)*, 1527–1529.

Ahn, K. Y., Tu, K. N., Gangulee, A., Albert, P. A. (1974), *AIP Conf. Proc. 18, Part II*, 1103–1107.

Allan, J. C., Fisher, R. D. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23 (1)*, 122–124.

Aoki, K., Ueda, T. (1984), German Patent No. DE 35 27 478.

Aoki, N., Ochiai, K., Komoda, H. (1990), *IEEE Trans. Magn. Japan 5*, 837.

Arndt, V., Feser, R., Steck, W., Jakusch, H. (1986), European Patent No. EP 237 944.

Aspland, M., Jones, G. A., Middleton, B. K. (1969), *IEEE Trans. Magn. 5 (3)*, 314–317.

Auweter, H., Jakusch, H. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 78.

Auweter H., Jachow, H., Jakusch, H., Schwab, E., Veitch, R. J. (1991), *IEEE Trans. Magn. 27*, 4669–4671.

Balz, W., Malle, K. (1962), German Patent No. DE 12 04 644.

Barnas, J., Fuss, A., Camley, R. E., Grünberg, P., Zinn, W. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 8110.

Berkowitz, A. E., Goehner, R. P., Hall, E. L., Flanders, P. J. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3928.

Bernards, J. P. C., Schrauwen, C. P. G. (1990), Thesis, Univ. Twente, Netherlands.

Beyerhaus, D., Werner, A., Hibst, H., Plieth, W. (1991), *Werkstoffe und Korrosion 42*, 391–395.

Bottjer, W. G., Ingerssoll, H. G. (1970), US Patent No. 35 12 930.

Bozorth, R. M., Tilden, E. F., Williams, A. J. (1955), *Phys. Rev. 99*, 1788.

Brenner, A., Riddell, G. E. (1947), *J. Res. Nat. Bur. Stan. 39*, 385–395.

Camras, M. (1947), US Patent No. 26 94 656.

Cecchetti, A., Corradi, A. R., Faggherazi, G. (1980), *IEEE Trans. Magn. 16*, 86.

Chamberland, B. L. (1977), *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science 7 (1)*, 1–31.

Chen, C. W. (1991), *J. Mat. Sci. 26*, 1705–1728; 3125–3153.

Chen, H. Y., Hiller, D. M., Hudson, J. E., Westenbroek, C. J. A. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20*, 24.

Chen, T., Rogowski, D. A., White, R. W. (1978), *J. Appl. Phys. 49(3)*, 1816–1818.

Cole, G. R., Bancroft, L. C., Chouinard, M. P., McCloud, J. W. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20*, 19.

Cord, B., Maass, W., Schroeder, J., Schuller, K.-H., Patz, U. (1989), *Thin Solid Films 175*, 287–293.

Corradi, A. R., Dinitto, C. A., Price, T. G., Green, W. B. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 1888.

Coughlin, T., Pressesky, J., Lee S., Heiman, N., Fisher, R. D., Merchant, K. (1990), *J. Appl. Phys. 6 (9)*, 4689–4691.

Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., den Broeder, F. J. A. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68 (5)*, 682–685.

Daval, J., Randet, D. (1970), *IEEE Trans. Magn. 6 (4)*, 768–773.

de Pew, J. R. (1973), *J. Electrochem. Soc. 120 (9)*, 1187–1192.

Demczyk, B. G. (1991), *J. Magn. Magn. Mat. 102*, 238–246.

Duan, S. L., Artman, J. O., Hono, K., Laughlin, D. E. (1990), *J. Appl. Phys. 67 (9)*, 4704–4706.

duBellay, M. G., Schuffenecker, R., Sanlaville, J. (1970), DOS 20 03 438.

Endo, H., Awa, M., Iiri, S., Oguchi, T., Suzuki, I., Naoyuki, H., Hayashi, M. (1980), European Patent No. EP 39 773.

Essig, M., Müller, M. W., Schwab, E. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 69.

Fayling, R. E. (1979), *IEEE Trans. Magn. 15*, 1567.

Feuerstein, A., Mayr, M. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20 (1)*, 51–56.

Fisher, R. D. (1966), *IEEE Trans. Magn. 2*, 251.

Fisher, R. D., Khan, M. R. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 1626–1628.

Franco, L. P., Chen, M.-M., Gorman, G. L., Castillo, G., Viswanathan, L., Duran J. (1990), *J. Vac. Sci. Techn. A 8 (3)*, 1344–1347.

Fujiwara, T. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23*, 3125.

Futamoto, M., Honda, Y., Kabibayashi, H., Yoshida, K. (1985), *IEEE Trans. Magn. 21 (5)*, 1426–1428.

Gau, J.-S. (1989), *J. Magn. Magn. Mat. 80*, 290–298.

Görnert, P., Sinn, E., Pfeiffer, H., Schüppel, W., Rösler, M. (1991), *J. Magn. Soc. Japan 15, S 2*, 669.

Greiner, J., Eichler, W., Kroness, F. (1964), DAS 14 49 692.

Hädicke, E., Werner, A., Hibst, H. (1989), *Textures and Microstructures 11*, 231–248.

Hajcsar, E. E., Dawson, P. T., Smeltzer, W. W. (1987), *Surf. Interf. Anal. 10*, 343.

Haller, E., Colline, R. M. (1968), US Patent No. 35 73 980.

Harth, K., Hibst, H., Mannsperger, H., Schildberg, H. P., Werner, A. (1989), *J. Magn. Soc. Japan 13, S 1*, 69–72.

Harth, K., Hibst, H., Mannsperger, H., Schildberg, H. P., Werner, A. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 156–158.

Hattori, S., Ishii, Y., Shinohara, M., Nakagawa, T. (1979), *IEEE Trans. Magn. 15 (6)*, 1549–1551.

Hayama, F., Kitaoka, S., Kishimoto, M., Ando, H., Amemiya, M. (1981). *Ferrites. Proc. Int. Conf., 1980, Japan*. Center for Academic Publications Japan (CAPJ), pp. 521–525.

Hayashi, Y., Sueyoshi, T., Hirai, S., Kishimoto, M., Tashita, K., Amemiya, M. (1981), European Patent No. EP 56 257.

Hibst, H. (1985), *J. de Physique, Colloque C6, S9, 46,*

55–58.
Hibst, H. (1987), *Technische Rundschau (Bern) 43*, 14–20.
Hibst, H. (1988), *J. Magn. Magn. Mat. 74*, 193–202.
Hibst, H., Sonnberger, R. (1988), *Technische Rundschau (Bern) 23*, 92–97.
Hirota, E. (1991), *Springer Ser. Sol. State Sci. 92*, 260–281.
Ho, H.-M., Gau, G. J.-S., Thomas, G. (1989), *J. Appl. Phys. 65 (8)*, 3161–3166.
Hono, K., Laughlin, D. E. (1989), *J. Magn. Magn. Mat. 80*, L 137–141.
Hono, K., Wong, B., Laughlin, D. E. (1990), *J. Appl. Phys. 68 (9)*, 4734–4740.
Howard, J. K. (1988), *J. Appl. Phys. 63 (8)*, 3263–3265.
Hsu, Y., Sivertsen, J. M., Judy, J. H. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 1599–1601.
Hudson, G. F., Raghavan, S. (1988), *Coll. Surf. 29*, 263.
Hudson, G. F., Mathur, M. C. A., Raghavan, S. (1991), *IEEE Trans. Magn. 27 (6)*, 4663–4665.
Hughes, G. F. (1983), *J. Appl. Phys. 54 (9)*, 5306–5313.
Hüller, K., Sydow, M., Dietz, G. (1985), *J. Magn. Magn. Mat. 53*, 269–274.
Hwang, P. Y., Arvin, E. F. (1971), US Patent No. 37 48 119.
Ingraham, J. N., Swoboda, T. J. (1957), US Patent No. 29 23 683.
Ishida, S., Seki, K. (1991), *Fujitsu Sci. Tech. J. 26 (4)*, 337–352.
Ishii, O., Hatakeyama, I. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2269.
Ishikawa, M., Tani, N., Yamada, T., Ota, Y., Nakamura, K., Itoh, I. (1986), *IEEE Trans. Magn. 22 (5)*, 573–575.
Itoh, F., Satou, M., Yamazaki, Y. (1977), *IEEE Trans. Magn. 13*, 1385.
Iwasaki, S. (1988), *Chemtech 18 (6)*, 358–363.
Iwasaki, S., Nakamura, Y. (1977), *IEEE Trans. Magn. 13 (5)*, 1272–1277.
Iwasaki, S., Ouchi, K. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 97–99.
Jagielinski, T. (1989), *Mat. Sci. Eng. B 3*, 467–471.
Jagielinski, T. (1990), *MRS Bulletin*, 36–44.
Jiang, X., Reichelt, K., Stritzker, B. (1990), *J. Appl. Phys. 68 (3)*, 1018–1022.
Judge, J. S., Morrison, J. R., Speliotis, D. E., Bate, G. (1965 a), *J. Electrochem. Soc. 112 (7)*, 681–684.
Judge, J. S., Morrison, J. R., Speliotis, D. E. (1965 b), *J. Appl. Phys. 36 (3)*, 948–949.
Judge, J. S., Morrison, J. R., Speliotis, D. E. (1966 a), *J. Electrochem. Soc. 113 (6)*, 547–551.
Judge, J. S., Morrison, J. R., Speliotis, D. E. (1966 b), *Plating 53*, 441.
Jung, C. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 4481.
Kageyama, Y., Sawada, Y. (1987), European Patent No. EP 290 177.
Kersten, H. (1932), *Physics 2*, 274.
Khan, M. R., Nicholson, E. L. (1986), *J. Magn. Magn. Mat. 54–57*, 1654–1656.
Khan, M. R., Lee, S. Y., Pressesky, J. L., Williams, D., Duan, S. L., Fisher, R. D., Heiman, N., Scheinfeger, M. R., Unguris, J., Pierce, D. T., Celotta, R. J., Speliotis, D. E. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 2715–2717.
Khan, M. R., Lee, S. Y., Duan, S. L., Pressesky, J. L., Heiman, N., Speliotis, D. E., Scheinfeger, M. R. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 4745–4747.
Kishimoto, M., Kitahata, S., Amemiya, M. (1986), *IEEE Trans. Magn. 22*, 732.
Kita, E., Tagawa, K., Kamikubota, M., Tasaki, A. (1981), *IEEE Trans. Magn. 17 (6)*, 3193–3195.
Kiyama, M. (1976), *Bull. Chem. Soc. Japan 49* 1855.
Klingelhöfer, P., Marosi, L., Schwab, E. (1991), *J. Magn. Magn. Nat. 101*, 248.
Knorr, T. G., Hoffmann, R. W. (1959), *Phys. Rev. 113*, 1039.
Kogure, T., Katayama, S., Ishii, N. (1990), *J. Appl. Phys. 67 (9)*, 4701–4703.
Kondo, H., Seki, A., Watanabe, H., Seto, J. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 2691–2693.
Krijnen, G., Luitjens, S. B., de Bie, R. W., Lodder, J. C. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24 (2)*, 1817–1819.
Kubo, O., Ido, T., Nobura, T., Inomata, K. (1979), German Patent No. DE 30 41 960.
Kullmann, U., Köster, E., Dorsch, C. (1984 a), *IEEE Trans. Magn. 20 (2)*, 420–424.
Kullmann, U., Köster, E., Meyer, B. (1984 b) *IEEE Trans. Magn. 20*, 742.
Kuriso, T., Ido, T., Yokoyama, H. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23*, 3137.
Lazzari, J.-P., Melnick, I., Randet, D. (1967), *IEEE Trans. Magn. 3 (3)*, 205–207.
Lazzari, J.-P., Melnick, I., Randet, D. (1969), *IEEE Trans. Magn. 5*, 955.
Lee, H. L. (1988), *J. Appl. Phys. 63 (8)*, 3269–3270.
Lee, Z. Y., Dai, D. W., Shen, N. F., Hu, Y. S., Bao, Y. Y. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23 (5)*, 2599–2601.
Lemke, J. U. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 2561.
Lin, T. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 86*, 159–168.
Lueck, L. B., Gilson, R. G. (1990), *J. Magn. Magn. Mat. 88*, 227–235.
Luitjens, S. B. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 6–11.
Maeda, H. (1982), *J. Appl. Phys. 53 (5)*, 3735–3739; *53 (10)*, 6941–6945.
Maeda, Y., Takahashi, M. (1990), *J. Appl. Phys. 68 (9)*, 4751–4759.
Maeda, Y., Takei, K. (1991 a), *IEEE Trans. Magn. 27 (6)*, 4721–4723.
Maeda, Y., Takei, K., Yamamoto, S., Nakamura, Y. (1991 b), *J. Magn. Soc. Japan 15*, S 2, 457–462.
Mallinson, J. C. (1989), *IEEE Trans. Magn. 25 (4)*, 3168–3169.
Marchon, B., Khan, M. R., Heiman, N., Pereira, P., Lautie, A. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*. 2670–2675.
Matsumoto, S., Koga, T., Fukai, K., Nakatani, S (1977), US Patent No. 42 02 871.
Mayo, P. I., O'Grady, K., Kelly, P. E., Cambridge, J., Sanders, I. L., Yogi, T., Chantrell, R. W. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 4733–4735.

Merchant, K., Mee, P., Smallen, M., Smith, S. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 2688–2690.

Miksic, M. G., Tavieso, R., Arcus, A., Wright, R. H. (1966), *J. Electrochem. Soc. 113 (4)*, 360–362.

Mirzamaani, M., Romankiw, L., McGrath, C., Karasinski, J., Mahlke, J., Anderson, N. C. (1988), *J. Electrochem. Soc. 135 (11)*, 2813–2817.

Mishima, A., Tanihara, M., Ota, Y., Kawasaki, H., Okinaka, K., Ikemoto, K., Tamari, K., Mori, K., Nagai, N. (1989), European Patent No. EP 379 776.

Müller, M. W., Schwab, E., Veitch, R. J. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 1897.

Murayama, A., Miyamura, M., Ishikawa, S., Oka, Y. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 410.

Nagai, N., Horiishi, N., Kiyama, M., Takada, T. (1983), European Patent No. EP 116 449.

Nagai, N., Sugita, N., Kiyama, M., Takada, T. (1984), European Patent No. EP 164 251.

Nagai, N., Fujimoto, K., Kiyama, M., Takada, T., Hirayama, A., Sugito, N. (1986), European Patent No. EP 232 131.

Nakamura, K., Ohta, Y., Ithoh, A., Hayashi, C. (1982), *IEEE Trans. Magn. 18 (6)*, 1077–1079.

Nesbitt, B. A., Kelsall, G. A. (1940), *Phys. Rev. 58*, 203.

Nest, A., Kneller, E., Geiss, V. (1982), *Appl. Phys. A 26*, 177.

Nishimoto, K., Aoyama, M. (1981), *Ferrites, Proc. Int. Conf., 1980, Japan.* Center for Academic Publications Japan (CAPJ), pp. 588–591.

Nishizawa, T., Ishida, K. (1983), *Bull. Alloy Phase Diagr. 4*, 390.

Noda, M., Okazaki, Y., Hara, K., Ogisu, K. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 81.

Nörenberg, H., Neumann, H.-G. (1991), *J. Magn. Magn. Mat. 95*, 215–220.

Okazoe, A. (1971), German Patent No. DE 22 35 383.

Oppegard, A. L., Darnell, F. J., Miller, H. C. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 184.

Ouchi, K. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 24–29.

Palmer, D. C., Johnson, K. E., Wu, E. Y., Peske, J. V. (1991), *IEEE Trans. Magn. 27 (6)*, 5307–5309.

Penniman (Jr), R. S., Zoph, N. M. (1921), US Patent No. 13 68 748.

Poulsen, V. (1990), *Annalen der Physik 3*, 754.

Pressesky, J., Lee, S. Y., Duan, S., Williams D. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 5163–5165.

Richter, H. J., Hibst, H. (1991 a), *J. Magn. Magn. Mat. 95*, 118–122.

Richter, H. J., Hibst, H. (1991 b), *J. Appl. Phys. 70 (10)*, 5512–5516.

Richter, H. J., Hibst, H. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 120*, 217–220.

Röll, K. (1986), *J. Vac. Sci. Techn. A 4 (1)*, 14–18.

Rudolf, P., Steck, W., Jakusch, H., Vaeth, G., Jaeckh, C. (1979), European Patent No. EP 14 903.

Ryan, L. J., Sanders, H. L. (1943), US Patent No. 23 88 659.

Sagoi, M., Nishikawa, R., Suzuki, T. (1986), *IEEE Trans. Magn. 22*, 1335.

Sato, K., Chiba, K., Ito, T., Sasaki, T., Hokkyo, J. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 4736–4738.

Saton, S., Namikawa, T., Kaneko, T., Yamazaki, T. (1977), *IEEE Trans. Magn. 13 (5)*, 1400–1402.

Scarati, A. M., Caporiccio, G. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23 (1)*, 106–109.

Schildberg, H.-P., Hibst, H. (1991 a), *Oberflächentechnik und Tribologie. Berichtsband zum 13. Ulmer Gespräch am 18. und 19. April 1991 in Neu-Ulm (Donau)*. Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag.

Schildberg, H.-P., Hibst, H. (1991 b), *J. Magn. Soc. Japan 15, S 2*, 543–547.

Schlesinger, M., Meng, X., Evans, W. T., Saunders, D. A., Kampert, W. P. (1990), *J. Electrochem. Soc. 137 (6)*, 1706–1709.

Schulz, K. J., Viswanathan, K. V. (1991), *IEEE Trans. Magn. 27 (6)*, 5166–5168.

Schwab, E., Veitch, R. J. (1989), *IEEE Trans. Magn. 25*, 3632.

Sharrock, M. P. (1989), *IEEE Trans. Magn. 25*, 4324.

Shibaya, H. (1988), *IEEE Transl. J. Magn. Japan 3 (5)* 399–406.

Shibuya, Y., Daimon, S. (1983), European Patent No. EP 123 318.

Shirk, B. T., Buessem, W. R. (1970), *J. Am. Cer. Soc. 53*, 192.

Siddiq, M. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20*, 30.

Smith, D. O. (1959), *J. Appl. Phys. 30*, 264 S.

Smith, D. O., Cohen, M. S., Weiss, G. P. (1960), *J. Appl. Phys. 31*, 1755.

Sonnberger, R., Hibst, H. (1988), *Technische Rundschau (Bern) 21*, 98–107.

Spada, F. E., Berkowitz, A. E., Prokey, N. T. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 4475.

Speliotis, D. E. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24*, 2850.

Speliotis, D. E. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 126.

Speliotis, D. E., Judge, J. P. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 5157–5159.

Speliotis, D. E., Bate, G., Alstad, J. K., Morrison, J. R. (1965), *J. Appl. Phys. 36 (3)*, 972–974.

Spiro, E. S., Telegina, N. S., Rubny, U. (1987), *Poverhnost 12*, 38.

Sugita, R., Tohma, K., Honda, K., Kawawake, Y., Echigo, N., Murakami, Y. (1989), *IEEE Trans. Magn. 25 (5)*, 4183–4185.

Sumiya, K. (1979), *J. Phys. Chem. Solids 40*, 1079.

Sumiya, K., Hirayama, N., Hayama, F., Matsumoto, T. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20*, 745.

Suzuki, S., Sakumoto, H., Miya, S., Omoto, Y., Minegishi, J. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20*, 39.

Suzuki, S., Sakumoto, H., Omote, Y., Minegishi, J., Iwatare, O. (1985), *Adv. Ceramics 15*, 619.

Suzuki, H., Tsumita, T., Hayashi, M., Shiroishi, Y., Matsuda, Y. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 2280–2282.

Tagami, K., Nishimoto, K., Aoyama, M. (1981), *IEEE Trans. Magn. 17 (6)*, 3199–3201.

Tago, A., Masuda, T., Taketa, Y. (1977), *Rev. Electr. Commun. Lab. 25 (11–12)*, 1315–1324.

Takedoi, A., Tanihara, M., Harada, T., Isoai, M., Fujita, K. (1988), European Patent No. EP 377 933.

Takei, K., Maeda, Y. (1991), *Jap. J. Appl. Phys. 30 (6B)*, 1125–1128.

Tani, N., Hashimoto, M., Murata, Y., Ishikawa, M., Ota, Y., Nakamura, K. (1990), *J. Appl. Phys. 67 (12)*, 7507–7509.

Tasaki, A., Oda, M., Kashu, S., Hayashi, C. (1979), *IEEE Trans. Magn. 15*, 1540.

Tasaki, A., Tagawa, K., Kita, E., Harada, S., Kusunose, T. (1981, *IEEE Trans. Magn. 17*, 3026.

TDK Electronic Comp. (1973), Great Britain Patent No. GB 1 441 183.

Thornton, J. A. (1986), *J. Vac. Sci. Techn. A 4*, 3059.

Tomago, A., Suzuki, T., Kunieda, T. (1985), *IEEE Trans. Magn. 21 (5)*, 1524–1526.

Torii, H., Masaki, A., Aoki, N., Ota, I., Ochiai, K. (1987), European Patent No. EP 290 263.

Tsai, H., Bogy, D. B. (1987), *J. Vac. Sci. Techn. A 5 (6)*, 3287–3312.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1992), *Vol. A 20: Pigments, Inorganic*. Weinheim: VCH.

van den Broek, C. A. M., Stuijts, A. L. (1977/78), *Philips Technische Rundschau 37*, 169.

van der Giessen, A. A., Klomp, C. J. (1968), German Patent No. DE 19 07 691.

vom Wege, F., Hornbogen, E. (1988), *Wear 128*, 291–305.

Werner, A., Hibst, H., Hädicke, E., Kronenbitter, J. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24 (2)*, 1886–1888.

Werner, A., Hibst, H., Hädicke, E. (1989), *Plasma Surface Engineering* Vol. I: Broszeit, E., Münz, W. D., Oechsner, H., Rie, K.-T., Wolf, G. K. (Eds.). Oberursel, F.R.G.: DGM Informationsgesellschaft mbH, pp. 415–422.

Werner, A., Hibst, H., Mannsperger, H. (1990a), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 103–105.

Werner, A., Hibst, H., Mannsperger, H. (1990b), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 115–117.

Yamaguchi, H., Yanisagawa, M. (1986), *IEEE Trans. Magn. 22 (5)*, 576–578.

Yamamoto, S., Nakamura, Y., Iwasaki S. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23*, 2070.

Yamamoto, Y., Sumiya, K., Miyake, A., Kishimoto, M., Taniguchi, T. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 2098.

Yamazaki, T., Cho, J. K., Umeda, K., Kita, E., Tasaki, A. (1987), *IEEE Translat. J. Magn. Japan 2 (3)*, 253–254.

Yazawa, K., Masuya, H. (1984), *IEEE Trans. Magn. 20 (5)*, 818–820.

Yeh, T.-A., Lin, C.-L., Sivertsen, J., Judy, J. H. (1991), *IEEE Trans. Magn. 27 (6)*, 5163–5165.

Yogi, T., Ngugen, T. A., Lambert, S. E., Gorman, G. L., Castillo, G. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (5)*, 1578–1580.

Yoshida, K., Yamashita, T., Saito, M. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 270–275.

Yoshii, S., Ishii, O., Hattori, S., Nakagawa, T., Ishida, G. (1982), *J. Appl. Phys. 53 (3)*, 2556–2560.

Zeder, S. L., Silvain, J.-F., Re, M. E., Kryder, M. H., Bauer, C. L. (1987), *J. Appl. Phys. 61 (8)*, 3804–3806.

Zeira, E., Manthey, W., Levesque, M. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26 (1)*, 179–180.

一般阅读资料

Arnoldussen, T. C. (1986), *Proc. IEEE 74 (11)*, 1526–1539.

Auweter, H., Feser, R., Jakusch, H., Müller, M. W., Müller, N., Schwab, E., Veitch, R. J. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 66.

Berkowitz, A. E., White, R. M. (1989), *Mat. Sci. Eng. B 3*, 413–420.

Bertram, H. N., Beardsly, I. A. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24*, 3234.

Broese van Groenou, A. (1991), *J. Magn. Magn. Mat. 95*, 289.

Eiling, A. (1987), *IEEE Trans. Magn. 23*, 16.

Hibst, H. (1982), *Angew. Chem. 94*, 263–274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21*, 270–282.

Hibst, H. (1986), *Technische Rundschau (Bern) 35*, 74–85.

Howard, J. K. (1986), *J. Vac. Sci. Techn. A 4 (1)*, 1–13.

Huisman, H. F. (1985), *J. Coatings Tech. 57*, 49.

Johnson, K. E. (1991), *J. Appl. Phys. 69 (8)*, 4932–4937.

Judy, J. H. (1990), *MRS Bulletin*, 63–72.

Lemke, J. U. (1990), *MRS Bulletin*, 31–35.

Mee, C. D., Daniel, E. D. (1987, Vol. I; 1988, Vol. II; 1989, Vol. III), *Magnetic Recording;* Vol. I: *Technology;* Vol. II: *Computer Data Storage*; Vol. III: *Video, Audio and Instrumental Recording*. New York: McGraw-Hill.

Sharrock, M. P. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 193.

Speriosu, V. S., Herman, Jr., D. A., Sanders, I. L., Yogi, T. (1990), *IBM J. Res. Develop. 34 (6)*, 884–902.

12　金属中的氢

Louis Schlapbach

Solid State Physics Research Group,

University of Fribourg, Fribourg, Switzerland

Ian Anderson

Institut Laue-Langerin, Grenoble, France

Jean Paul Burger

Laboratoire de Physique du Solide, ESPCI, Paris, France

（赵见高　译　　陆　华　校）

目　录

符号与缩语表

a,b,c	点阵参数
b	占有晶位数目之比
c	氢与金属之比
c_H	氢浓度
$D;D^*$	扩散常数;化学扩散常数
d	平衡态原子对间距
E	电化学势
E_A	激活能
$E_D;E_p$	离解热;物理吸附热
E_F	费米能级,费米能
F	法拉第常数
f	比份
H	焓
ΔH	焓差
J	隧道矩阵元
J_{eff}	有效隧道矩阵元
K	耦合参数;电子耦合常数
K_c	Sievert 常数
$K(d)$	力常数
k	玻尔兹曼常数
l	跳跃长度
M	迁移率
m	原子质量
N	数目
n	传导电子密度;取决于跳跃的指数
P	压力
Q	热,热能
R	气体常数;自旋弛豫速率
S	熵
ΔS	熵差
$T;T_c$	温度;临界温度
T_1	自旋-晶格弛豫时间
U	库仑作用
V_{eff}	有效晶格势
x_α,x_β	相浓度
z	配位数

α	系数
α,β	相
Γ	准弹性线宽
γ	弛豫速率
ε_i	能量本征值

• p. 273 •

Θ_D	德拜温度
$\lambda_{e\text{-}ph}$	电子-声子耦合参数
μ	化学势
ν	氢跳跃频率
$\rho(\boldsymbol{r})$	电子密度
$\rho(\chi)$	电阻率
σ	高斯能量分布
τ	跳跃间的平均时间
φ_i	波函数
ω	声子频率

AF	反铁磁性
APW	扩充平面波
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer(理论)
BZ	Brillouin 区
b. c. c.	体心立方
DOS	态密度
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	六角密堆积
INS	非弹性中子谱仪
KKR	Korringa-Kohn-Rostocker 法
LCAO	原子轨道的线性组合
LEED	低能电子衍射
NMR	核磁共振
QENS	准弹性中子散射
RE	稀土
REH	稀土氢化物
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 交换作用

12.1 引 言

“金属中的氢”是对现象和效应覆盖面很宽的课题，它与材料科学与工程、固体物理和物理化学都有关，包含从基础研究到非常应用性的各个层次；这是一个非常有趣的交叉领域。

从一般意义上讲，我们是考虑一个金属-氢系统。它包括金属和气相或凝聚态相的氢，以及它们之间的界面。此金属可以是高纯的单晶，可以是有序的或无序的晶态，也可以是非晶态单相合金，或者是只具有技术纯度的多相合金。而氢或者其同位素氘和氚可以作为纯净的分子气体或气体混合物而存在，也可以作为有机物或水溶液（即电解液）中的溶解物或离化物而存在，在离子注入的氢等离子体中是作为原子或离化了的原子而存在。同样，其界面可以是纯净的晶态，也可以是有序的、无序的或者是非晶态的金属表面，它也许是氧化了的、污染了的或者是很脏的界面，一些实例是：

- H_2 气体与吸附了 H 的 Pd 单晶是以具有 H-感生的重构(110)表面作为界面的。
- 在作为电解质的水溶 KOH 溶液中的 $LaNi_5$ 粉末电极。
- 在钢管中的含有千分之几抑制脆化物质的 H_2 气体。

那末我们要问，氢在界面上是怎样与金属产生互作用的，它是怎样扩散进金属的，如何形成固溶体、金属氢化物或其他类型的“氢-金属合金”的。作为金属氢化物，我们定义在主金属及氢之间存在一种浓缩的单相化合物。最后我们将去了解这些氢-金属合金的性能。

在引言之后，本章“金属中的氢”将对氢-金属合金的形成和性能作唯象描述。接着就其主要的应用以及最重要的实验技术，还有安全问题作简要的论述。

后面几节则综合介绍一些基本金属、固溶体和非晶态合金氢化物的制备和性能，同时也对非晶态半导体和超导体中的氢作些介绍。至于金属间化合物的氢化物制备与性能则放在本卷第 13 章中再介绍。

要想进一步阅读，我们推荐几本经典的书：Müller 等人(1968)所著 Metal Hydrides；Alefeld 和 Völkl(1978)所编 Hydrogen in Metals Ⅰ，Ⅱ。近期的结果可见 Schlapbach(1988，1992)所编 Hydrogen in Intermetallic Compounds Ⅰ，Ⅱ，以及 Barnes(1988)的 Hydrogen Storage Materials；Fukai 的 The Metal Hydrogen System(1992)以及本卷第 13 章。Lidowitz 和 Maeland 则综述了 b. c. c. 固溶体合金的氢化物的形成(1988)。

我们还推荐科学层次上的书或文章(Buschow，1984；Buschow 等，1982)，以及更通俗层次上的文章(Reilly 和 Sandrock，1980；Westlake 等，1978)。

在正 μ 介子领域中，Schenck(1985)在 Muon Spin Rotation Spectroscopy 一书中就轻的氢同位素作了叙述。

定期组织的国际会议“Properties and Applications of Metal-Hydrogen Systems”，以及在“Journal of Metals and Alloys”(原为 Journal of Less-Common Metals)或者在 Zeitschrift für Physikalische Chemie NF 上发表的相应会议论文集中，可以找到最新的研究结果。国际会议常侧重于金属中氢的电子结构(Jena 和 Satterthwaite，1983)以及无序化和非晶度

对金属氢系统的影响(Bambakidis 和 Bowman,1986)。

· p. 275 ·

有关氢-能量的工作在 Winter 和 Nitsch(1990)的 Hydrogen as an Energy Carrier 中作了叙述,通常这类工作在 World Hydrogen Energy Conference(由 Pergamon 出版文集)的会议中发表或在 International Journal of Hydrogen Energy 中发表。

让我们以一些历史的回顾(Gillispie,1980)来结束此引言:

Aristotle (384B.C.—322B.C.)认为水、土、空气和火是四个基本元素,即没有进一步可从化学上分开的物质。Jan Baptista van Helmont(法兰德斯人,1579—1644;研究化学、哲学、医学和神秘主义)指出空气是由好几种类似空气,但又明显各不相同的物质组成的,他称其为气体。Robert Boyle(英国人,1627—1691;研究自然哲学、物理、化学)得到另一些与 Aristotle 理论相矛盾处:仅当存在空气时才能燃烧,燃烧后部分空气消失了,且燃烧后的重量比可燃物本身要重。定量观测的进步,促成 Georg Ernst Stahl(德国人,1659—1734;研究医学、化学)对燃素(phlogiston)理论的发展:所有可燃物质都包含一种假想的物质燃素,它在燃烧时就逸出了。Henry Cavendish(英国人,1731—1810,研究自然哲学)发表了一篇著名的关于“人为的”空气的文章。即,包含在物体里的空气可以被释放出来;他将铁或锌溶解到硫酸中而制造出了一种人为的空气,一种易燃的空气。与燃素理论相一致,他假定这种从金属中跑出来的易燃空气就是纯的燃素。他还发现当易燃空气和普通空气产生爆炸时,所有的可燃空气和1/5 的普通空气就转变成了纯水。



图 12-1 法国化学家 Antoine Lavoisier(1743—1794)和他的夫人 Marie-Anne(1758—1836)。她以翻译和绘图而参加了他的科学工作。在一次演示氢和氧时,她作为演员而焚烧了大量燃素理论的著作。[David 绘图。大都会艺术博物馆,购品,Ch. Wrightsman 先生和夫人赠品,Everett Fahy1977 提供(1977,10)]

· p. 276 ·

Carl Wilhelm Scheele(瑞典人,1742—1786)和 Joseph Priestly(英国人,1733—1804;研究化学、电学、自然哲学、神学)各自独立发现反燃素空气(dephlogisticated air),一种新的气体(氧),在这种空气下,蜡的燃烧可以比普通空气下亮四至五倍。Antoine Lavoisier(法国人,1743—1794;研究化学、生理学、地质学、经济学、社会改革)(图 12-1)走出最后的重要一步,他证实了易燃空气并不是金属的一部分,而是水的组分。他向法国科学院建议将此易燃的、人为的空气定名为“氢”(根据希腊文 hydro 及其可以形成水而写成 hydrogen),另外还将反燃素定名为氧。他还将他的结果公之于众:1789 年他那穿一身白衣裙的夫人代表“氧”而在众目睽睽下焚烧了大量关于燃素理论的书籍。

Lavoisier 对现代实验化学给出沉重的

一击，后来他成了法国革命的牺牲品：当他被判处死刑后，他还申请延期两周执行以完成他的实验。然而陪审团是由"共和国化学协会"确定的，因此 Lavoisier 还是走上了绞刑架。

几乎又过了一百年，直到 1866 年 T. Graham（苏格兰人，1805－1869；研究化学、物理）观察到 Pd 具有吸收大量的氢的能力，即可形成金属氢化物。Graham 通过加热的金属而研究了氢的渗透力，一种他称之为"吸留"（occlusion）的现象，他首次用氢的液化和在金属中的溶解作了解释。后来他设想氢是一种非常易挥发的金属的蒸气，金属氢（hydrogenium）与金属形成了合金。因此金属化氢的想法应起源于 19 世纪。

12.2 现象及常用实验技术概述

许多基本的金属、固溶体合金、金属间化合物、非晶态合金及复相合金，即称之为主金属者，可溶解少量原子氢而形成 α 相固溶体，在高氢浓度时形成金属氢化物，即单相金属-氢化合物或合金。比如二元氢化物 $Pd \rightleftharpoons PdH_{0.6}$，稀土 $RE \rightleftharpoons REH_2 \rightleftharpoons REH_3$，$Mg \rightleftharpoons MgH_2$，以及三元氢化物 $LaNi_5 \rightleftharpoons LaNi_5H_6$，$ZrMn_2 \rightleftharpoons ZrMn_2H_{3.6}$。最终单位体积的氢浓度常常比液态氢还高。氢的吸附及氢化物的形成一般都对主金属的性能产生明显的影响，感生出各种现象来。

12.2.1 晶体结构、结晶度、形貌

氢原子，而不会是 H_2 氢分子，常常会溶入四面体或八面体的间隙晶位（图 12-2）。虽然氢原子很小，与主金属成化学键合后就变得更小，但它对主金属晶格产生的形变和应力还是明显的。当形成氢化物时会产生百分之几直至 30％的体积晶格膨胀，且常常是各向异性的。晶体结构的变化常使对称性下降，氢在低温下变得有序化而形成亚点阵。由于随着氢化物的形成，未膨胀的固溶体相和膨胀的氢化物相共存，就产生了大量的晶格缺陷；元素金属的韧性样品发生形变，金属间化合物的脆性样品被粉碎成微米颗粒大小及0.1－$1m^2/g$ 比表面积的粉末（图 12-3）。X 射线衍射和中子衍射的衍射线明显变宽，结果导致结构精修的困难。X 射线和中子衍射是决定氢化物晶体结构的标准技术。这两种方法是互补

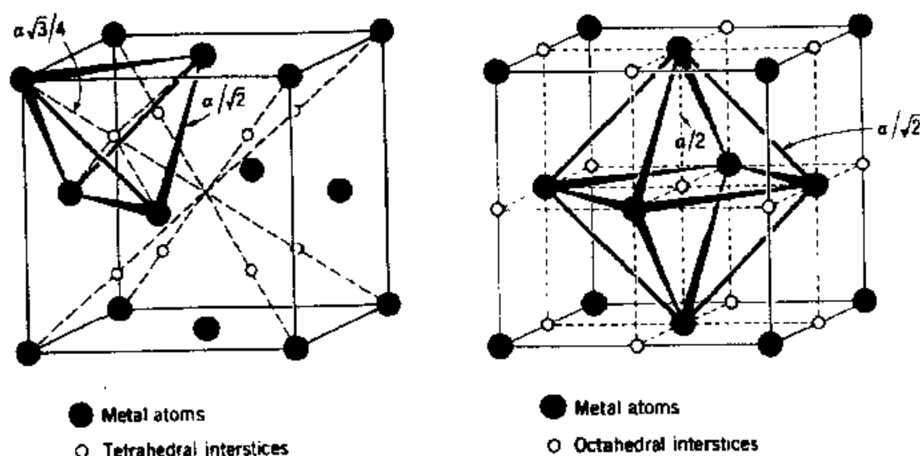


图 12-2 主金属原子中四面体和八面体间隙位中的氢原子位置（Hammond，1992）

的，因为X射线仅被金属原子衍射而中子则对氢和金属原子都敏感。大部分中子衍射研究是对氘化物进行的，因为相干和非相干截面之比，氘比氢要更有利。

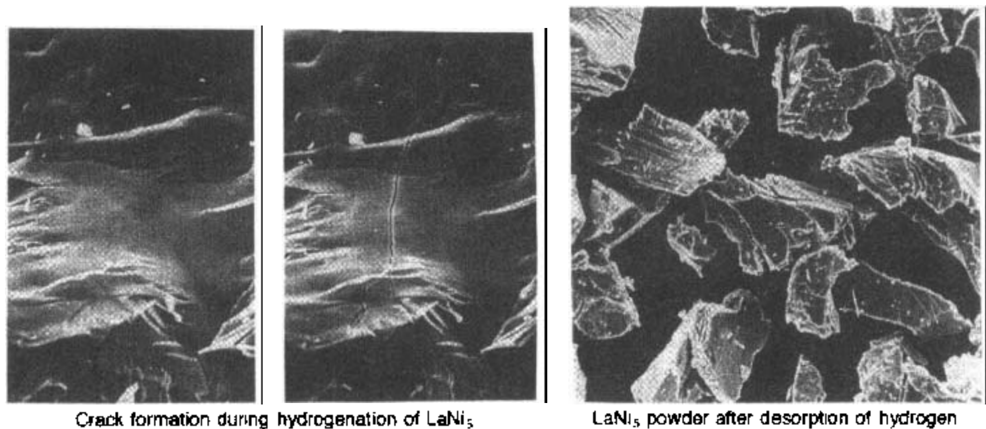


图 12-3　金属间化合物 $LaNi_5$ 在氢吸收中形成裂缝和粉碎的电子显微镜照片

• p. 277 •

12.2.2　热力学性质和相图

由气态氢到平衡态氢化物形成的热力学考虑可以用压力-组分等温曲线，或称为 pcT 的曲线来描述(图 12-4)。主金属溶解了一些氢进入固溶体相(α 相)，由于并合了H而使晶格参数略有膨胀。晶格的扩张产生了长程弹性H-H作用，这是因每个H原子周围的应变场的重叠而造成的吸引作用。氢的浓度 c_H 随 H_2 气压(或电化学势)的增加而增加，直至H-H的吸引作用在局部地区变得重要，产生了浓缩转变，引起高含量氢化物或 β 相的成核和生长。

• p. 278 •

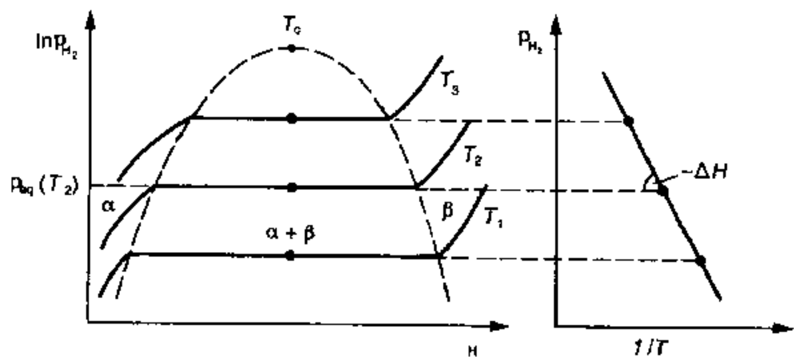


图 12-4　氢(α 相)和氢化物形成(β 相)的固溶体的压力-组分等温曲线。两相共存的范围以在平衡态压力 $p_{eq}(T)$ 下的高平台为特征，到临界温度 T_c 处结束。氢化物形成焓 ΔH 可以从平衡压力对数随温度的变化，即 van't Hoff 图而获得

当两相α和β共存时，等温线呈一平坦的高台，其长度决定了在很小的压力变化下可以可逆地存入多少氢。在β相 H_2 压力随含量迅速上升。如果在更高的压力下，就会占据另外的一些不同类型的间隙位，从而形成进一步的平台，形成进一步的氢化物相。平台的压力随温度而提高。如果α相和β相的结构相同，则只有点阵参数上的差别，比如说对Pd，两相的范围在临界点 T_c 结束，高于此点则从α向β相的转变就是连续的。

氢的溶解以及随之氢化物的形成既可以是放热的，也可以是吸热的。从 H_2 气开始，热力学平衡条件可写成

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2}(p,T) = \mu_H(p,T,c_H) \tag{12-1}$$

其中 μ_{H_2}是分子氢气的化学势，μ_H 是溶于金属中的原子氢的化学势。

直至 100bar，气相的氢都可视为理想气体，因此其化学势用下式而与其焓 H 和熵 S 相关联：

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}H^0_{H_2} - \frac{1}{2}TS^0_{H_2} + \frac{1}{2}RT\ln p_{H_2} \tag{12-2}$$

此处 $H^0_{H_2}$，$S^0_{H_2}$是稳态量，因此平衡条件成为

$$\frac{1}{2}RT\ln p_{H_2} = \Delta H_H - T\Delta S_H = \Delta\mu_H \tag{12-3}$$

此处

$$\Delta H_H = H_H - \frac{1}{2}H^0_{H_2} \tag{12-4}$$

和

$$\Delta S_H = S_H - \frac{1}{2}S^0_{H_2} \tag{12-5}$$

分别是溶体的偏克分子焓和熵。$\Delta\mu_H$可以从实验上所确定的等温线获得，$\Delta\mu_H$ 随温度的变化给出了 ΔH_H 和 ΔS_H。

• p. 279 •

一般讲 $\Delta\mu_H$，ΔH_H 和 ΔS_H 都是氢浓度及温度的函数。如果 S^{id}_H 定义成偏理想构形熵，则溶体的过剩熵 ΔS^E_H 可定义成

$$\Delta S^E_H = \Delta S_H - S^{id}_H \tag{12-6}$$

对定域的间隙氢原子，它只能占有一类特殊的晶位，S^{id}_H可写成

$$S^{id}_H = -R\ln\left(\frac{c}{b-c}\right) \tag{12-7}$$

此处 c 是氢-金属原子比，而 b 是可占有的晶位数与金属原子数之比。因此综合以上结果可给出

$$RT\ln p^{\frac{1}{2}}_{H_2}\left|\left(\frac{b-c}{c}\right)\right| = \Delta\mu^E_H = \Delta H_H - T\Delta S^E_H \tag{12-8}$$

对很稀的溶体（α相），$c \ll b$，则此平衡可用 Sievert 定律来描述

$$p^{\frac{1}{2}}_{H_2} = K_c \tag{12-9}$$

此常数 K_c 由下式给出：

$$K_c^{-1} = \exp\left\{-\frac{1}{RT}[\Delta H_H - T(\Delta S^E_H + R\ln b)]\right\} \tag{12-10}$$

在较高的氢浓度下,(12-8)式中的 $\Delta\mu_H^E$ 项反映了由于弹性或电子性质的 H-H 互作用而导致的对理想溶解度的偏离。计算这种互作用的方法将在下一节介绍。类似的,从 α 向 β 相转变的平衡压力 $p_{eq}(T)$,也遵循 van't Hoff 定律

$$\ln\frac{p_{eq}(T)}{p_0}=-\frac{\Delta H^{\beta\to\alpha}}{RT}+\frac{\Delta S^{\beta\to\alpha}}{R} \tag{12-11}$$

这里的 $\Delta H^{\beta\to\alpha}$ 和 $\Delta S^{\beta\to\alpha}$ 分别表示 β→α 转变的焓和熵。

对阴极放电可作类似的描述。氢气压是由电化学势 E 表示的(以标准氢电极为参照值)

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{H_2}}{p_0}=-0.0296\log\frac{p_{H_2}}{p_0} \tag{12-12}$$

F 是法拉第(Faraday)常数,R 是气体常数,p_0 是常压。

当温度远低于 α-β 相转变的临界温度 T_c 时,平衡压力 p_{eq} 应该与浓度 c_H 无关,即应该是一个绝对平的平台。

在实际金属中缺陷产生出氢的间隙位,这与通常的晶位略有区别,因为不同的化学势和略微不同的平衡压力,结果就使平台倾斜。另外,伴随着氢化物形成的弹性膨胀以及脱氢化的收缩,引起相应吸收平台和解吸平台的滞后。

• p. 280 •

氢同位素氘和氚的压力-组分等温曲线形式上与氢相似。通常在给定的压力下,较轻的同位素比较重的溶解度要大。平台压力也不同,有关系 $P_{T_2}>P_{D_2}>P_{H_2}$。特别对 Pd 有很大的同位素效应,解释为气相分子的零点能级与溶解的原子的能级之差随不同的同位素而不同(Lässer 和 Powell,1986)。

等温图可用重量分析或体积分析方法来测量,电阻率则可用于韧性金属薄膜或箔的氢含量的监测。

作为另一种 pcT 方法,溶解焓可直接从反应热量计获得,这里是测量样品中吸入或释出小量氢时的吸收热和解吸热。

一直到什么样的氢与金属之比时,我们才必须考虑相图呢?在高压下氢可按预想成为凝聚态相的金属,这时的相图才能从 100%主金属(0%的氢)延伸到 100%氢(0%主金属),跨越过少数已知的而大量未知的金属氢化物相(Fukai,1991,1993)。

12.2.3 统计力学

对金属-氢系统,早期的统计力学方法是基于点阵气体模型,能量的与浓度有关的部分认为是 H-H 互作用的结果。因此 M-H 系统的性能可以用简单的 H 点阵气体模型来描述。

这种近似首先是 Lacher(1937)使用的,他试图从理论上给出 Pd-H 系统的 pcT 数据。在 Lacher 的模型中,氢原子被认为是作为质子加电子来吸收的,质子通过一种未确定的吸引作用 E_{HH} 而有互作用,而电子被认为是贡献给了钯的电子能带,在刚性能带模型中此贡献有恒定的能量 E_H。

因此系统的能量可写成

$$E(PdH_x)=E(Pd)-N_HE_H-\frac{1N_H}{2N_1}E_{HH} \tag{12-13}$$

此处 N_H 和 N_I 分别是吸收的 H 数及间隙位的数。通过拟合实验数据就可得到互作用参数。

试图用统计力学的模型来计算参数是由 Alefeld(1972)以及 Horner 和 Wagner(1974)的工作开头的，他们在金属-氢系统中考虑了弹性互作用。这种弹性互作用可以分成基本上与位形有关的，近程无限介质互作用，以及与位形无关的，在有限介质中无应力表面要求所引起的镜像力的长程互作用。近程作用与有序化效应相关，而包括电子贡献的长程作用则引起了凝聚转变，也许可在点阵气体模型下处理。

如今并不必要靠点阵气体模型去计算 M-H 系统的能量，因此基于实验或理论所得到的参数就可以在高速计算机上实现总能量的计算。一种结果就是用由内聚能、空位形成能和弹性常数等而获得的原子对势。通过原子位置而确定系统的能量。

下一节要谈基于能带结构计算而得到的结果。

• p. 281 •

12.2.4 电子性质和成键

要理解主金属因吸氢而导致的电子结构的变化，一般与四种效应有关。

(i) 一般常能得到与晶体对称性下降相关的晶格膨胀，这就改变了电子态的对称性并降低了能带宽度。

(ii) 质子的吸引势作用于那些在氢位上具有一定密度的金属态，导致所谓金属-氢键能带，它在金属 d 能带之下。此外它可将在纯金属状态时位于 Fermi 能级 E_F 以上的一些金属态拉到 E_F 之下。

(iii) 在每个单胞不止含一个氢原子的氢化物中，H-H 互作用将在态密度的较低部分造成新的特征。

(iv) 从 H 原子得到额外的电子数以及在 E_F 以下的新电子态数目之间的不平衡，一般将导致 E_F 值的上移。

对 Pd 和 PdH 作了能带结构的理论计算，从其总电子态密度曲线及分电子态密度曲线可以明显看出(i)－(iv)的影响(图 12-5)。在粗略的近似下，"放热"的占有态的降低，(ii)，和吸热的 E_F 的上移，(iv)，之间的平衡就决定了主金属是否能形成稳定的氢化物。

这些特征无论从其质子形式还是离子形式上都不是从原始的刚性能带模型发展出的；需要的是自洽能带结构计算(见 Switendick，1978；Gupta 和 schlapbach，1988)。

• p. 282 •

许多理论研究是建立在局域密度函数的形式之上，作了两个假定：(1)在外加势能中，有相互作用的 N 个粒子系统的基态能量 E 是电子密度 $\rho(r)$ 的惟一函数，(2)基态电子密度是使能量函数 $E[\rho(r)]$ 取极小的状态。应用各种原则就得到一组 N 个单粒子薛定谔方程

$$-\Delta^2 + V_{eff}[\rho(\boldsymbol{r}),(\boldsymbol{r})]\varphi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{12-14}$$

由此而得波函数 φ_i 和能量本征值 ε_i。V_{eff} 是有效晶体势，必须从给定位形中原子电荷密度重叠的对称性来构成这个势，常常认为具有 muffin tin 的形状，要作更细致的了解则请读者参阅本丛书 3A 卷的第 1 章。

对正分的氢化物，用 APW 法(augmented plane wave)和 KKR 法(Korringa-Kohn-

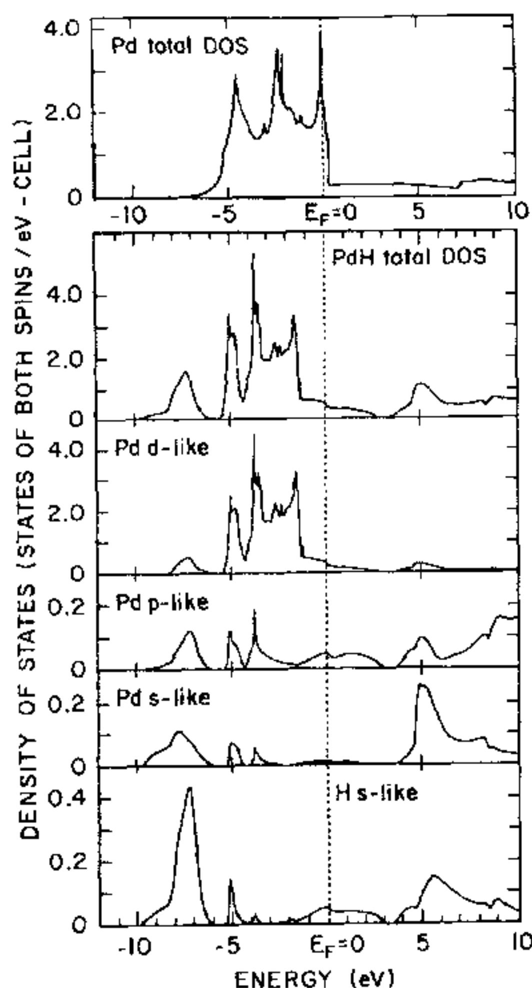


图 12.5　计算的 Pd 和 PdH 的总态密度和分态密度(Papaconstantopoulos，1981；Switendick 1987)

Rostoker)计算过能带，这里的一组与能量有关的分波的波函数是扩展的。另外，原子波的线性组合法(LCAO)也用过。理论的能带结构、总电子态密度及分电子态密度都与实验光电子谱的结果吻合得很好。第 12.4.1 和 12.4.2 节将给出 Pd 和 Ni 的结果，关于电荷转移的界定仍然有争论；不同近似的相关结果很难作比较。

能带结构的从头计算法研究所获得的总能量，对过渡金属化合物包括一些过渡金属单氢化物都是合适的。对 Co 到 Cu，Rh 到 Ag 可见 Williams 等(1979)和 Methfessel 和 Kübler(1982)；对 Nb 见 Ho 等(1984)；对 Pd 和 Ni 见 Switendick(1987)；对 Y 见 Min 和 Ho(1992)；对过渡金属的双氢化物 Ti，Pd 见 Switendick(1987)。近来发展了简化的微观近似，比如有效介质理论(Nørskov 和 Besenbacher，1987)和嵌入原子模型(Daw 和 Baskes，1984；Li 和 Wähnström，1992)，用这两种模型去处理 H 在金属中的溶解热。这两种近似的主要思想是用有效介质去替代金属中的非均匀电子气，然后作为微扰处理实际系统及有效介质系统之间的差。在一级近似下，通过计算可得到各参数，而在嵌入原子近似中某些参数与实验值有偏离，比如晶格参数和压缩率。一般讲氢原子趋于占有主金属中电子密度极小的位置。

一个有趣的问题是关于在静态平衡条件下以及在外电场或外磁场影响下 H 原子的电荷。对典型的金属氢化物，如 PdH_x 或 NbH_x，能带结构计算和芯能级结合能的光电子能谱测量都指出最多只有一个电子的几十分之一的电子转移。在无序 $Nb_{1-x}V_x$ 合金中氢上的电子移动实验指出了电场下未屏蔽的质子的移动(Brower 和 Griessen，1989)。Verbruggen 等(1984)测量了氢在 Pd 中快速扩散所感生的 Hall 电压。从 Hall 电压符号和场的关系，直接得到金属中氢是作为带正电的粒子而存在的，即质子 H^+，这一结果与电子结构模型是完全一致的。

· p. 283 ·

浓缩在具有适当晶格参数的固体中的氢原子预期应是金属，是周期系统中最简单的金属；按理论考虑这种固体甚至应成为临界温度在 200K 至 300K 的超导体(Barbee 等，1989)。通过固态分子 H_2 的压缩化而实现金属氢是很不容易的(Hemley 和 Mao，1990；Mao 和 Hemley，1992)。我们能否在金属氢化物中得到金属化(超导化)氢的次点阵呢？对

过渡金属氢化物的超导性做过大量的工作。确实在 PdH_x 和 $PdD_x(x>0.8)$ 中观察到超导性，临界温度分别为 9K 和 11K，即表现出反同位素效应(Stritzker 和 Wahl，1978)。最高的转变温度是在 Pd-Cu 氢化物中的 20K 以下(Stritzker，1983；Gupta 和 Schlapbach，1988)。近来讨论了在 LiBe 和 Li_2Be 的氢化物中超导性的获得(Yu 和 Lam，1988；Press 等，1988)。氢化物是绝缘体，当用单价金属掺杂后，其带隙也许就消失了。

金属氢化物的电子结构也通过电阻率测量、核磁共振、光电子谱和 X 射线吸收和发射谱来研究过(见 Jena 和 Satterthwaite，1983；Gupta 和 Schlapbach，1988)。

12.2.5 氢的动力学

氢及其同位素在金属中的动力学可用经典图像加以观察，这时剥去了外围电子的质子在向邻近位作随机扩散跳跃前，就在其间隙位上作一定周期的振动。因此动力学就要覆盖较宽的时间尺度，从特征时间长于 10^{-9}s 的扩散运动到频率在 10^{14}Hz 的局域振动。

扩散过程可以看成是个长范围的过程，原则上间隙原子可以到达晶格的所有可能的位置上，但由于俘获或由于周围晶位的对称性而将间隙原子制约到一个有限的点阵范围内。在两种情况下，基本的扩散步骤是相同的，一般讲，金属中氢的扩散在高温下是很快的，有时可达到 $10^{-4}cm^2s^{-1}$，即可以与超离子导体或固体电解质中的值相当(Völkl 和 Alefeld，1978)。很高的扩散率伴随着 Arrhenius 行为中较低的激活能

$$D = D_0\exp(-E_a/kT) \tag{12-15}$$

对指数前的系数 D_0 及激活能 E_a，实际上都观察到很大的同位素效应，这都不遵循预想的经典跳跃式扩散的行为。上面 Arrhenius 关系式是由简单的经典式越过势垒的跳跃而获得的，这对于描述像氢同位素这样的轻粒子的晶位转移是不合适的。其基本步骤是复杂的，需要同时考虑点阵的变形和量子效应。对质量比质子小 9 倍的，可看成是轻的同位素的正 μ 子，μ^+，量子效应就更明确了。

· p. 284 ·

在金属点阵中占据间隙位的氢原子将引起周围 3nm 范围内的金属原子的位移。这种变形的“云”随着扩散的氢而移动，因而总体上氢加上周围缺陷的“云”可以看成是一个准粒子或“小极化子”。Holstein(1959)从理论上处理了小极化子的迁移率，Flynn 和 Stoneham(1970)又将其应用到金属中的氢。因此在很低的温度下，极化子就在点阵中形成位错带并产生相干隧穿。在低温下，Nb 中的 O(或 N)杂质俘获 H 而可直接观察到这种相干隧穿，这时这种俘获有效地将氢的运动制约到近子两个等价的晶位。从 10K 以下做的中子散射实验中，可以直接得到反映这种隧穿本征态之间的转移的非弹性峰(Wipf 等，1981；Grabert 和 Wipf，1990)。

当温度提高时，随晶格声子和缺陷的散射将明显降低扩散系数，给出如下的理论温度关系

$$D \infty J_{eff}^2 T^{-9} \tag{12-16}$$

此处 J_{eff} 是计及有效质量的极化子的有效隧穿矩阵元。μ^+ 在 Cu 中(Hartmann 等，1980)和在 Al 中(Kehr 等，1982)的实验首次发现与上述理论预言不符，在低温下得到了扩散系数的 $T^{-\alpha}$ 关系，但是 α 值都在 0.6—0.7 之间。

对 Nb 中杂质俘获 H 的局域跳跃所做的准弹性中子散射测量也给出跳跃率的 $T^{-\alpha}$ 关

系，其 α 值为 0.89(Steinbinder 等，1988，1991)。进一步对纯 α 相的 Sc 和 Y 中的氢做相似的中子测量，得到在两个四面体位对之间局域跳跃的 T^{-1} 关系(Anderson 等，1990；Berk 等，1991)。

Kondo(1984，1986)解释了这种实验结果与理论预言的不符，他认为低温扩散中导电电子起了主要作用。首先，电子在极化子处的散射给出扩散率的 T^{-1} 关系，因为有效电子态随温度 T 而线性增加。另外一个更微小的影响来自极化子外围的屏蔽，它必须和弹性形变云同时运动。低温下隧穿事件发生前和发生后基态电子波函数是正交的，跃迁是禁止的，有限的跃迁率只能通过将电子激发到 Fermi 能以上的状态得到，即电子并不能绝热地跟随着极化子运动。在这个范围提高温度会引起与退局域化相应的有关相干电子-空穴跃迁的明显下降，这导致隧穿率的放慢，因此 Kondo 对隧穿系统对导电电子的非绝热耦合给出了下面的温度关系

$$D \propto J^2 T^{2K-1} \tag{12-17}$$

此处 K 为耦合强度的参数。显然对弱耦合，$K \ll 1$ 时就是实验上观察到的近于 T^{-1} 的温度关系，例如在 Nb 中被 O(或 N)俘获的 H，$K=0.055$(Wipf 等，1987)。

• p. 285 •

当温度提高时，晶格与电子的互作用增加了相干能带状态的衰变率(减小了相干时间)，最终大于有效带宽，粒子就可视为局域化的。由每次隧穿跃迁间的波函数的崩塌可基本上得到非相干隧穿。在这个范围的晶格涨落也许可使相邻晶位间的势能相同面形成"符合构形"，允许间隙位在两个晶位间隧穿。假定重叠积分 J 与声子造成的位移无关(Condon 近似)，Flynn 和 Stoneham(1970)得到伴有扩散率的声子表达式，在低温下是以双声子过程为主，给出的是指数律的温度关系

$$D \approx J_{\text{eff}}^2 T^n \tag{12-18}$$

在等价晶位间的跳跃为 $n=7$，在非等价晶位，比如体心立方点阵中八面体晶位间的跳跃，$n=3$。实际上无论是跳跃率的 T^7 关系还是 T^3 关系，都从实验上观察到了。

在较高的温度下，所有量级上的声子过程都给出 Arrhenius 行为的表达式

$$D \propto J^2 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{E_c}{kT}\right] \tag{12-19}$$

此处 E_c 是产生相干条件所需的能量，也许比间隙位之间的势垒 E_a 要小得多，而 E_a 从经典角度看决定了越过势垒而扩散的激活能。

从上面所得扩散系数与测量值的差异就产生了几种小极化子跳跃理论的修正。特别是当晶格模式用于跨在扩散通路上的互相推开的原子时，Condon 近似就不适用，因此降低了势垒，但并不影响相邻占位间的势的移动。当计及这些影响时，导致的扩散系数为

$$D \propto J^2 \exp\left[-\frac{E_c + E_s}{kT}\right] \tag{12-20}$$

这里 E_s 是足以降低势垒而产生隧穿所需要的能量的量度。由于激活能是晶格的性质，我们可认为同位素与激活能无关，但因子 J^2 与同位素密切相关。

在高温下，跃过势垒的跳跃就成为主要部分，矩阵元 J 不再限制扩散率，

$$D \propto \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \tag{12-21}$$

在这个"绝热区"，激活能是与同位素有关的，而预置因子却基本上与同位素无关。因此，当

从非绝热范围到绝热范围时，在 Arrhenius 行为上产生尖锐的突变，就像氢在 b.c.c. 金属中观察到的那样。

最后，Teichler 和 Seeger(1981)表明，无论是在被杂质扰动了的系统，还是在不等价晶位间的跳动，都会得到伴随有声子的过程。这种过程给出扩散系数的 T^1 关系，Al 中的 μ 介子实验就观察到了这一点(Kehr 等，1982)。

图 12-6 综合了扩散率的各种理论温度关系。

• p. 286 •

氢同位素在金属中扩散的测量技术有多种多样，决定于不同的但相关的量。非平衡法如渗透和 Gorsky 效应是通过研究浓度梯度的延迟而测量斐克的或化学的扩散系数 D^* 的。测量到的扩散系数与浓度和温度相关，不是单个跳跃过程的特征而是与迁移率 M 有关：

$$D^* = M(c,T)c\frac{\delta\mu}{\delta c} \tag{12-22}$$

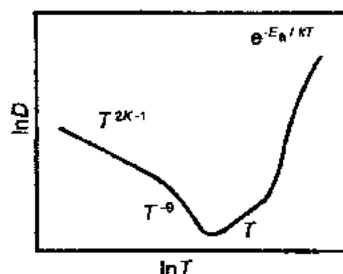


图 12-6 扩散率 D 的温度关系

式中化学势 μ 对氢浓度 c 的导数与样品形状有关。因此，当 $\delta\mu/\delta c \to 0$ 时，D^* 明显下降，比如在 NbH_x 中 α-β 共存曲线的顶部就是如此(Völkl 和 Alefeld，1978)。

另外，准弹性中子散射(QENS)技术(Springer，1977，1979)，NMR(Cotts，1978，1983)和 Mössbauer 谱(Wagner 和 Wortmann，1978)是反映各自粒子在非平衡态下的运动，因而所确定的有关量是其径迹，或者是单个粒子的扩散系数，因此不表现出明显的下降，可写成

$$D_t = \frac{l^2}{\sigma\tau} \tag{12-23}$$

上述表达式仅对无限稀释的情况适用。l 为跳跃长度，τ 是跳跃间的平均时间。对有限间隙浓度的情况，晶位的阻塞和关联效应将变得重要，故 D_t 的表达式常写成

$$D_t(c) = (1-c)\frac{f_t(c)l^2}{\sigma\tau} \tag{12-24}$$

因子$(1-c)$视为在平均场近似下近邻晶位的可能占有量(实际上多重位的阻塞导致更为复杂的表达式)，而关联因子 $f_t(c)$因增加了向回跳的几率而使扩散系数下降。在平衡态技术中，QENS 有特别的优点，它可同时测量扩散过程中基本步骤的空间发展和时间发展，而且中子散射研究原则上可通过分离相干和非相干散射部分而直接地而且同时地测得径迹的和化学的扩散系数(Cook 等，1991)。Wipf 等人(1989)用中子技术和 Gorsky 效应测量了 H 在 Nb 中的 D^*，结果明显不符，这是因为中子测量是探测微观浓度上的涨落，而 Gorsky 效应是测宏观的、长程的密度涨落。

• p. 287 •

氢同位素在金属中的振动谱可以分成两个很宽的范围，低能区的"带模"是由于氢在主金属原子的相中的运动，因此振动幅度与金属原子的幅度相似。而高能振动模式，或称光学模，是当轻的间隙原子对着略有运动的主原子而运动时产生的。由于氢同位素的质量小，因而振动幅度就相对较大。对化学计量比的氢化物，光学模可认为是轻间隙原子的组合振动，这里的振动能量和位移可通过解有关结构的动力学方程而计算。然而稀释氢化物

中的氢应考虑成在近邻主原子间的势中振动的局域 Einstein 振荡，引起所谓局域模。由于这些模的能量取决于周围主原子的局域对称性，对局域模频率的研究常用于作为氢位测定的灵敏探针。

一般讲八面体位比四面体位要大，因而振动频率就低，典型的为≈80meV。而通常具有 CaF_2 结构的双氢化物（如 TiH_2，TaH_2，REH_2）中所见的四面体座，给出≈160meV 的单一光学模。

氢振动的研究提供了金属-氢和氢-氢互作用的有用信息，特别是对许多物理性能的理解有用，如超导性(Rowe 等，1986)、电性，当然还有氢扩散。许多关于氢振动的信息是从非弹性中子散射(INS)得到的，Springer 对此作了很好的综述(Springer，1978，1979；Springer 和 Richter，1987)。由于这些综述大多是针对局域模振动的研究，故这类研究将在本章中更为强调些。

12.2.6 表面性质

在氢吸附和氢吸收中的表面效应在许多问题中都起着重要的作用，如金属、吸气剂、永磁体、催化反应、电池电极反应、氢脆以及聚变中的等离子与器壁相互作用等等。在所有这些情况中，表面效应都与表面本身以及氢与表面的互作用有关(Schlapbach，1992)。

表面上的原子的整体效果与相当的大块材料比有什么区别呢?首先是具有原子实，电子电荷与电子势的材料分布在表面具有明显的不连续性，其次是在垂直于表面方向上的周期性的消失。这就导致结构性能、电性、磁性、最表面层和次表面层的化学组分、表面和次表面原子的动力学性质都和体材料很不一样。

气态氢(主要是 H_2，也可以是 H，H^+)及其同位素(D，T)以及在电解质中的 H^+(质子)要吸附在表面，就要对它产生影响，甚至可能会透穿它。最通常的反应是从整个离解吸附 H 和次表层 H 的、气态 H_2 的物理吸附，到 H 在体内的溶解。

互作用可包括在 Pd(111)表面上反应几率达 0.99 的氢的黏附，物理吸附，离解，化学吸附以及在表层、次表层和体内晶位的溶解，或是受阻的但仍然是很快的反应，和覆盖在 $LaNi_5$ 上的氧化物碎片。另外，也许可以完全没有 H_2 与表面的反应，比如对早先曾暴露在空气中的 FeTi 合金，表面覆盖了一层氧化层，或是在清洁 Mg 上 H_2 的反应几率极低，仅 10^{-6}。

• p. 288 •

作为表面，我们首先考虑与体材料不同的几个原子层。对清洁的单晶基底而言，顶上的三或四个单层构成了所有的表面。然而在氧化了的和污染了的基底上，即多相合金上，表面或表面层也许可达 10nm 厚。通常这种被覆盖的表面并不对氢发生反应或反应很小，必须对其进行激活。

在 d-过渡金属元素的单晶基底上的氢吸附，作为一种原型反应，而有大量的研究(Christman 1988)，因为在异质催化中氢起主要作用。氢在其他金属基底上的吸附研究和综述相对少些(Schlapbach，1992)。Netzer 和 Mattew(1986)综述了在稀土金属上的表面吸附和表面反应。

由于对二元金属催化剂的兴趣日益增加，加之第一次用表面偏析模型成功地解释了某些金属间化合物对 H 特别高的反应率，因此在 70 年代末开始了对氢与二元合金表面

反应的研究。二元金属催化剂的表面研究多在清洁的、具有明确结构的表面进行。另外氧化了的、污染了的表面及其受激活处理的影响都会成为形成金属间化合物的氢化物的表面研究课题。对这些表面的研究不仅可加深对激活过程的理解，同时还可对其他许多现象得到理解。这些研究与氢脆以及聚合反应中的 H 与器壁相互作用的控制都密切有关，对了解吸气剂作用、金属间化合物的催化作用以及对一些其他问题，甚至对稀土永磁体都有关。表面对可逆电池储氢电极的影响还刚开始研究(Schlapbach，1992；Meli 等，1992)。

可以用简化的一维势能曲线来方便地描述清洁金属表面(图 12-7)上的一个氢分子和两个氢原子的吸附。在远离表面时，两条曲线被分解热 $E_D \approx 218$kJ/mol H 分隔开，在“H_2+M”曲线中扁平的极小值相应于物理吸附的 H_2(物理吸附热 $E_p \approx 10$kJ/mol H)，而在“2H+M”曲线中深的极小值则是化学吸附的、离解的 H(化学吸附热≈50kJ/mol H)。如果两曲线在零能级以上相交，则化学吸附就要求激活能 E_A，以降低离解吸附和复合解吸的动力学。

• p. 289 •

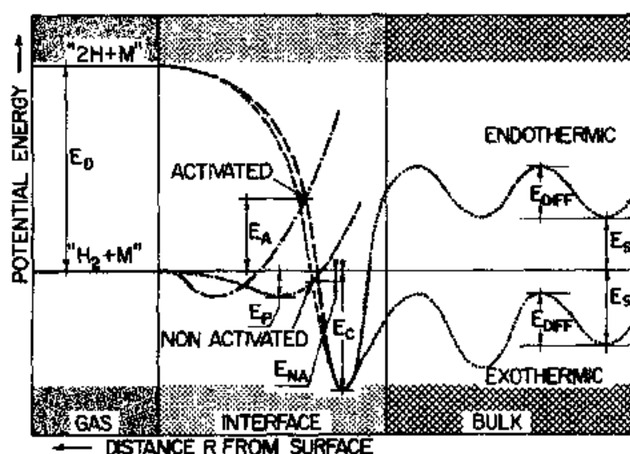


图 12-7　在清洁的金属表面上，氢的激活和非激活化学吸附势能曲线，以及体内吸热和放热溶解的势能曲线。紧靠表面的更显著的极小值就允许有次表面氢

吸附的单个氢原子也许具有高表面迁移率。当覆盖度扩大时，产生相互作用，就形成表面相。许多表面性质，如化学吸附热和黏附几率都变得与覆盖度有关。进一步则是化学吸附的氢原子穿透表面，在内部作吸热或放热的溶解，这时，氢化物相就可能成核、生长。

金属表面势的扁平程度将增加 H 通过量子隧道而扩散的几率。当温度低于 130K 时，Arrhenius 图拉平，在 W 和 Ni 单晶上都观察到因隧道产生的扩散(Lin 和 Gomer，1991；Zhu 等，1992)。当表面势的起伏变小时，在低覆盖度下 H 的扩散可用二维质子带来解释(Puska 等，1983)。而在高的覆盖度下，H-H 互作用将增加其局域性。最近对 H 在 Cu(110)表面的高分辨电子能量损失谱测量，看到了退局域化质子带的证据(Astaldi 等，1992)。

氢吸附和氢吸收过程是可逆的，通过压力和温度而确定其平衡态。在解吸过程中，两个 H 原子又重新复合成 H_2 分子，重新获得克服化学吸附热的离解热(关联解吸)。

在体内和在表面一样，H 和金属的键合是电子性质的要理解表面及 H 在表面的吸

附，就要描述其结构性质、热力学性质(吸附热、平衡化合物、相)、电性、磁性(化学键的性质)，以及动力学和运动学性质(黏着、振动、转动、扩散等)，当然，这些也都是相关的。

氢吸附的实验和理论研究大都是在理想的单晶表面上进行的，而在实际表面的吸附则因其物理的和化学的表面非均匀性而更为复杂。表面缺陷(台阶、扭曲、晶粒边界)和杂质原子的存在都会强烈地影响吸附。突出的例子就是 Al 和 Nb：H_2 在 Al 单晶表面上的黏着几率几乎为零($\approx 10^{-4}$)，但 Al 的团簇与 H_2 相当亲和。Nb 的特殊团簇 Nb_8，Nb_{10}和Nb_{16}对 H_2 的亲和力比其他 Nb 的团簇明显为低(Cox 等，1988)。

表面结构：为了减小晶体的自由能，表面原子的平衡位置与体材料的晶格周期性可以很不一样。常常最表面层的原子间距与深层的不同，但在侧向对称性则没有明显的变化。这种影响称为表面弛豫。通常在第一和第二层原子间有 5%—10%的收缩，而在第二、第三层及第三和第四个原子面间有很小的，但可测得的膨胀。有些情况下，清洁金属表面是重构的，即表面的侧向对称性与体材料也不同。

随着覆盖度增加，吸附的 H 原子构成无序的，或低温下有序的表面相。吸附本身可引起基体表面的弛豫或重构，或甚至去除掉清洁基体表面的弛豫和重构。

• p. 290 •

化学吸附的氢并不必要占据第一金属原子层顶上的晶位，但会占据这些晶位之间的和下面一层表面金属原子层上的晶位。同时观察到次表面氢和强的表面重构(即表面氢化物的形成)，可以认为这是吸附的氢和形成体氢化物之间的中间一步。

在合金基片上，这种清洁表面的重构不仅包括表面原子的几何重排，而且有合金化合物原子的重新分布。结果使表面的合金化合物与体材料不同，成为表面偏析。

分子 H_2 的物理吸附的起因是微弱的范德瓦耳斯作用，因物理吸附热很小($\approx$5kJ/mol H)，实验上做物理吸附研究必须在$\leqslant$20K 才行。对物理吸附兴趣的增加，在于成功地将其分子束散射用做表面结构的探针。在贵金属表面建立了稳定的物理吸附的 H_2。

原子氢的化学吸附是通过 H 的 1s 态与基底金属态形成的电子键合态而获得的。在 3d 过渡金属系列中，化学吸附热随 d 电子数而平缓地改变，在 30—60kJ/mol H 之间。

由物理吸附 H_2 向化学吸附 2H 的转变包含有离解过程。在形成金属间化合物的氢化物时，这种离解化学吸附就成为与表面有关的最重要的步骤之一(Schlapbach 等，1980)。如果 H_2 分子接近表面时必须克服激活势垒的话，这种离解和化学吸附就称为被激活的(图 12-7)。对 s-电子金属，这种激活势垒高达 400meV，而 d-电子的势垒要低些。

当将金属断裂(绝对体积)得到新鲜表面时，表面原子的化学势 μ^s 与体原子 μ^b 不相同，面热力学平衡要求 $\mu^s=\mu^b$，从而导致表面弛豫和重组。合金表面具有一个附加的自由度——组分。热力学平衡要求组分 A 和 B 的化学势在表面处应均匀，

$$\mu_A^s = \mu_A^b, \qquad \mu_B^s = \mu_B^b \tag{12-25}$$

从而产生表面组分，一般并不同于体材料的，这种称为表面偏析的现象常可描写成

$$\frac{c_A^s}{c_B^s} = \frac{c_A^b}{c_B^b}\exp(\Delta H/kT) \tag{12-26}$$

此处 c 为浓度。偏析热(焓)ΔH 由化学势的差而得

$$\Delta H = (\mu_A^s - \mu_A^b) \pm (\mu_B^s - \mu_B^b) \tag{12-27}$$

在没有化学吸附时 ΔH 可用组分 A 和 B 的表面焓的差近似。

被吸附物与基体(氧、硫)的强烈反应可能引起额外的表面偏析,这一般要比在(绝对)真空中预计的或观察到的偏析强得多。被吸附体间的键的不同强度和不同组分都是作为驱动力而起作用的。因此不同的组分上被吸附物的吸附热之差,就必须加到上述方程的偏析热上。迄今所研究的大多数情况,因吸附或吸收 H 而引起的表面偏析都很弱,甚至根本没有。然而氧所引起的偏析是很强的,这对双金属催化剂、吸气剂、表面磁性中氢吸附的金属间化合物的活化和中毒过程很重要。

· p. 291 ·

在二元和三元氢化物和氢的固溶体相中,观察到两种表面偏析的特殊形式:第一种是在表面和近表面范围的氢与金属之比与体内不同。表面第一层与第二层之间的距离调节起来比体内原子面之间要容易些,这就使次表面范围的氢含量有所增强。Nb 和 Pd 等在近表面区的氢固溶度就有很大的增强。稀土氢化物 REH_{2+x} 中情况正相反:在低温下似乎某些表面氢扩散进了体内,导致 H 贫化了的 REH_2 表面。第二种是氢存在于金属间化合物或合金中(氢化物或固溶体),可能引起表面金属原子的重新分布,并影响表面的组分。除了少数 Cu 和 Ca 的合金以外,迄今用表面灵敏技术研究的所有金属间化合物的氢化物中,这一影响都非常微弱,甚至根本没有。必须注意到,明确区分氧等人为造成的情况和其他杂质的结果是不容易的,在非晶态 Pd-Cu 上的氢吸附造成很强的合金组分的改变(Oelhafen 等,1982),后来在晶态 Ca_3Pd_2 中也看到这点(Burger 等,1989a)。

过渡金属上氧的预覆盖度对 H_2 化学吸附的影响,将随氧化物形成的程度而增加,研究了在催化剂中这种影响对抑制 H 吸附和氢脆的关系,以及强的与金属有关的互作用的关系。在单晶和多晶过渡金属上如果形成了氧化物,只要一单层的氧就足以使 H_2 的吸附和解吸成量级地下降。然而作为氧化的初始步骤而形成的薄次氧化物层 TiO_{2-x} 并不明显地阻碍 $H_2\rightleftharpoons 2H$ 反应(Fromm,1986)。不管是在金红石还是在锐钛矿结构的改形中,H_2 在 TiO_2 上都不离解。前面曾说过,TiO_2 涂层可有效地防止氢脆(Nelson 和 Murray,1984)。

暴露于空气中的基本金属和合金被除体成分以外还含有 C,O,H 和 N,可能还有别的元素合在一起的,没有明确组分和形貌的 0.5—10nm 厚层覆盖着。这个表面层是在初始清洁的、活性金属表面自然地形成的。有时它可使金属表面完全钝化(如在 Al 上的 Al_2O_3 层)。非常希望有这类钝化,以阻止不锈钢的腐蚀或氢脆,但对需要活化表面的所有情况,如催化剂、吸气剂、形成金属和合金的氢化物等,这种钝化就成了大麻烦。就要作激活处理以使表面再次活化。

材料暴露于空气所形成的表面层,也使形成金属和合金的氢化物的活性下降。相当惰性的 Pd 在室温,即使在高 H_2 压力下也毫不与 H_2 反应。因此表面污染层必须要去除,或者在激活过程中能透过 H_2。具体进行的途径是:

- 在室温下作机械的或化学浸蚀的表面清洁;
- 通过内层主金属的氢化物形成而造成污染层的机械分离,或者在潜伏期使 H_2 能穿过污染表面层而扩散;
- 化学减薄表面污染层;
- 表面污染的蒸发/挥发;
- 表面污染向内层溶解;
- 由主金属和污染在近表面化合物处形成特定 H 吸附核;

· 选定的氧化物表面偏析，形成非氧化的可结合 H_2 的表面核。

· p. 292 ·

低能电子衍射(LEED)和 He 原子激发用于研究清洁表面的结构，另外，光电子谱用于探测化学组分和表面电子结构。

12.2.7 运动学

在 H_2 气体和金属氢化物间的多相反应有若干微观步骤：H_2 气体运动到表面，离解化学吸附，表面迁移，可能形成表面氢化物，向体内扩散并成核，以及氢化物相生长。通常在解释实验的动力学数据时，只考虑单一步骤。Mintz(1991)提出了扩展到两种微观过程同时有贡献的统一机制。在暴露于空气的，因而氧化了的样品上，氢吸附率就受到离解反应的局限。在大的金属氢化物层中，吸附和解吸的运动学则受热传导的局限。在许多其他情况下，扩散机制或成核生长机制都是限制因素(Wang 和 Suda，1990)。

12.2.8 氢化物制备技术

有几种技术可用于控制向主金属充入氢：

· 用超过平衡气压的氢气压进行充氢，离解反应 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 在表面很快进行。氢的浓度可通过压力变化，或称重法，有时还用电阻测量来测定。
· 在碱性电解液中将主金属作为电极而做阴极充氢，在电极表面的 H^+(质子)吸附结合电子而变为 H 吸附，并扩散进电极。
· 用质子注入技术注进薄膜样品(Traverse 和 Bernas，1987)。

12.2.9 安全性

氢是无毒的，但却是高度易燃的气体，在空气中，从 4%至 75%的很宽浓度范围都是易燃的。好在它很易挥发。液态或气态的实验都应保证有良好的通风。简单而有效的安全措施包括，在天花板安装氢气检测探头，开窗。以金属氢化物的方式来拥有氢将极大地提高安全性。氢的反应器和其他用于较高温度的设备都必须使用 AISI316，316L，304 和 304L 质量的奥氏体不锈钢，以防止氢脆。

Winter 和 Nitsch(1990)综述了氢技术的安全问题，而有关金属氢化物的安全性，可见 Sandrock(1992)。

· p. 293 ·

12.3 金属氢化物的应用

我们可以按照金属氢化物材料的性质来分开下述反复吸收和解吸氢的应用类型(Sandrock 等，1992；Ron 和 Josephy，1989；Werner 和 Groll，1991)。

(Ⅰ)开路气体系统

· H_2 作为燃料的固定状态存贮。
· H_2 作为燃料的运动状态存贮。
· 同位素分离。

· H_2(和 D_2,T_2)的提纯。

(Ⅱ)闭路气体系统

· 热机。

· 热泵、热存贮。

· 制冷机。

· 执行机构。

(Ⅲ)电化学电池

· 二级电池中的电极。

为了在固定状态和运动状态中作为燃料而可逆地存贮氢的安全,要用足 pcT 曲线高平部分的全部长度。因此要有高的单位体积和单位重量的氢含量。贮氢金属应能在每一次充氢中有阻止随新鲜氢气而混进的杂质导致中毒的能力。在 H_2 气中含有的氧化杂质将部分将贮氢金属不可逆地成为金属氧化物,因此随充氢次数增加,贮氢能力就要下降。而且杂质还将降低反应速率。另外解吸的氢气则是没有氧化杂质的;杂质水平可低于≈10ppb。对许多可逆贮氢的应用而言(如汽车或实验室高纯贮氢罐),金属氢化物要在270—400K 范围,$p_{eq}=1$ bar 条件下解吸。在 AB_5,AB 和 AB_2 系的金属间化合物中总能调节到符合这一条件;可安全地贮入 1.5—2wt.%的氢。但没有一种元素金属的氢化物有类似性能,除非在 $p_{eq}=1$bar 下温度范围提至 550—600K 时,MgH_2 可成为有望的材料。已经建立和检验了许多原型的系统,大多数是针对钢厂(静态)和汽车(动态)应用的情况。对更加稳定的贮氢,如中子慢化剂的氧或氢的同位素而言,要用元素金属的氢化物,如稀土,Zr 和 U 的氢化物。

可基于热力学效应而作同位素分离,即不同的同位素有不同的 pcT 曲线,也可基于动力学效应来分离。对所有热机的闭路氢-金属系统,氢在不同稳定性的两种氢化物中,随温度-压力的变化而来回地泵进和泵出。就目前所知,所有原型结构都采用金属间化合物。要求有高的热转移率、高气体转移率和好的稳定性,以阻止热分解成二元氢化物和进一步

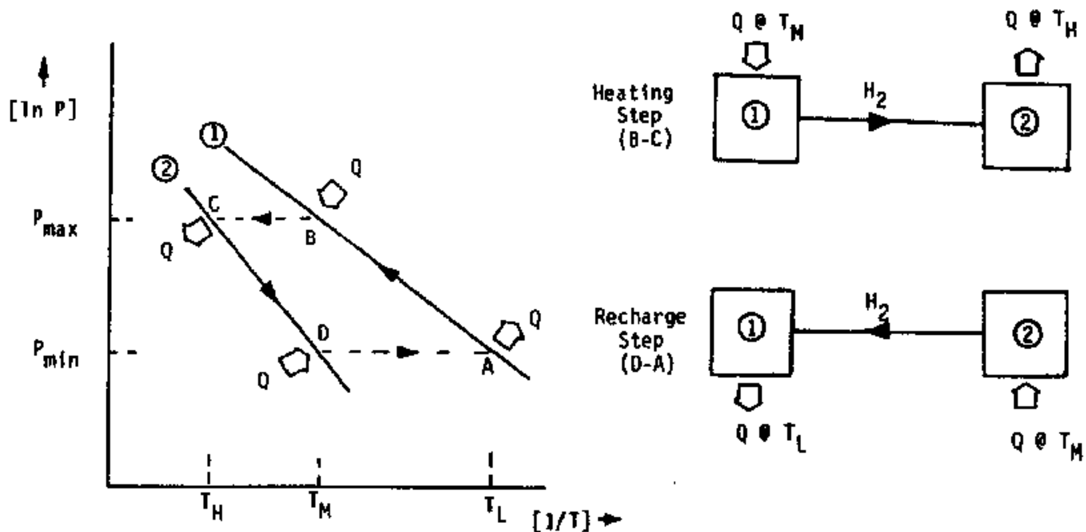
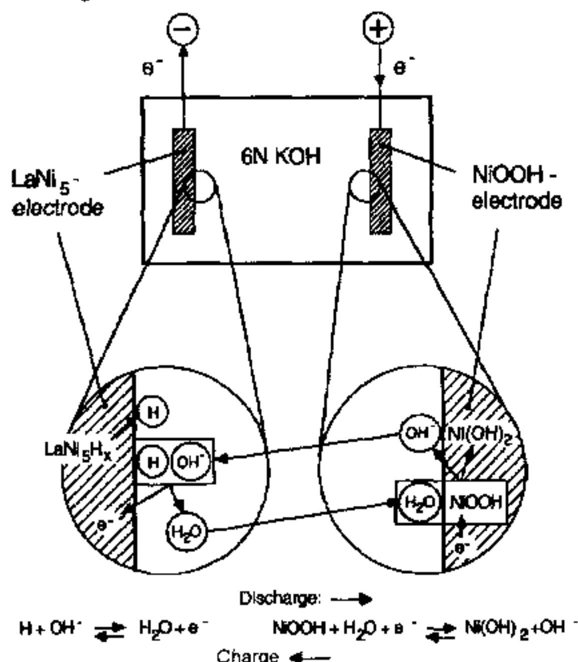
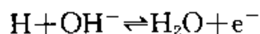


图 12-8 用两种不同金属间氢化物形成体的热泵循环(Sandrock 等,1992)

脱溶。图 12-8 示意了一个热泵的循环，它由以不同 van't Hoff 线 1 和 2 为特征的具有不同稳定性的两种主金属氢化物，在高温(T_H)、中温(T_M)和低温(T_L)所构成。

氢化物 1 在压力 p_{min}下，利用 T_L 的低温热而解吸氢。此氢用于氢化金属 2。这个过程是受控制的，故可在 T_M 处放出热。这时氢化物 2 被外热源加热至 T_H，其平衡态压力上升至 p_{max}；然后再解吸氢又流回金属 1，在 T_M 处产生热。这种循环对用平板太阳能吸收器(T_M)和低温环境的夜间热的昼-夜热存贮特别有用。





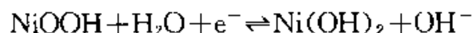


图 12-9　用传统 NiOOH 正电极的金属氢化物电池原理

• p. 294 •

在飞机上，金属氢化物的执行器是作为热(火)警的非常可靠的检测器而使用的。氢因热而引起的解吸增加了封闭系统的压力。

虽然基本热机的金属氢化物在执行中不见得比基于机械压缩器的传统系统更好，但工作中没有氢氟碳化物以及没有运动部件等优点，可使它们很出色。

高活性 MgH_2 粉用于太阳能增热闭路系统(Kleinwächter 等，1988)。

可以通过导电液体或固体电解质中的质子对形成氢化物的金属作电化学充电，氢化物可用于电化学电池的电极。主要的局限性在于电解质对它的腐蚀。金属氢化物在商业上的主要突破口将是取代可充电 Ni-Cd 电池中有毒的 Cd，而制成金属氢化物的负电极。

图 12-9 为电池的原理示意图。正极仍是传统的 NiOOH 电极。全电池的充放电过程将按下述电极反应进行：

$H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + e^-$

→：放电，

$NiOOH + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$

←：充电

虽然金属氢化物电极的概念首先是从 Pd-H 中产生的(Lewis，1967)，但更有希望的，现在商业上可行的金属氢化物电极却是用金属间化合物制成的，大多用多组元单相 AB_5 型化合物(Sakai 等，1991)，也可用 Cr，V，Zr 替代的复相 TiNi-$TiNi_2$ 合金(Fetchenko 等，1989)。AB_5 电极的电荷密度为 350mAh/g，能量密度为 175Wh/l 或 54Wh/kg，可用作有商业价值的电池。

• p. 295 •

金属氢化物的一个有意思的应用是制备永磁体，稀土钴和 Nd-Fe-B 合金的融锭在作强磁场中粉末取向和烧结前，可不用传统的机械研磨而是用氢的吸收和烧爆来有效地制

粉。因其清洁的颗粒表面而可改善磁体的性能(Harris,1987)。

陶瓷超导体的氢吸附影响可见12.4.8节。

12.4 研究实例

12.4.1 钯和钯合金中的氢

PdH_x是研究得最多的金属氢系统之一,主要是因为纯样品的实际有效性,以及不需要对表面作特殊处理就可以对气态氢达到平衡态。Lewis (1967,1982)和近来的 Flanagan 和 Oates(1991)都对此给出了很好的综述。

钯是铂列金属之一,占有第二过渡金属系,在4d电子壳层具有10个电子,以其具有高磁化率和高电子比热为特征,因为其Fermi面处的电子态密度是所有纯金属中最高的。

通常在平衡态总是从气相来引入氢的,虽然在要求高氢浓度时,或在低温下,也常采用阴极放电的方法。

能量为10—30keV的质子束也用于对Pd靶引入氢(Traverse 和 Bernas,1987),然而由于这是一种非平衡方法,不能形成通常的氢的相(下面要讨论)。

相图和结构:典型的pcT图(图12-10)表明,可分为低组分固溶体(α)相和高组分氢化物(β)相,以及具有可混性的间隙,是一种组分的气态⇌液态系统(Alefeld,1972)。

· p. 296 ·

两种相都是f.c.c.结构,差别只在于晶格参数。在室温下,氢可缓缓地溶入α相,直至最大浓度的$PdH_{0.015}$,晶格参数从纯Pd的3.889Å略略膨胀至$PdH_{0.015}$的3.894Å。当氢的组分再增加,就形成近似成分为$PdH_{0.6}$和晶格参数为4.025Å的β相。再进一步就很难向β相中吸入氢了(图12-10b),晶格参数可膨胀至$PdH_{1.0}$的4.08Å(Peisl,1978)。由于在吸收和解吸氢时有明显滞后性,因而就难以给出确切的相界位置。滞后性显然是因伴随氢化物形成而致的晶格膨胀以及伴随退氢化造成的晶格收缩所致(Flanagan 和 Clewley,1982)。

在最大的α相浓度x_α和最小的β相浓度x_β之间的分离将随温度的提高而减小,直至临界温度T_c,温度再高时就只存在一个相了。PdH_x系统的临界温度T_c是563K,相应的临界压力p_c为19bar,临界组分为H/Pd≈0.257。钯-氘系的pcT数据与图12-10相似,但临界温度是556K,临界压力≈39bar,相应浓度D/Pd≈0.257(Wicke 和 Blaurock,1987)。

· p. 297 ·

由于氢的结合而晶格扩大将引起长程的弹性H-H互作用,因为围绕每个H原子的应力场有重叠(见引言)。当样品具有自由表面时,长程弹性H-H互作用是明显的,并将引起缩合转变。相反,对具有完全被夹压住的边界的样品,H-H互作用就变得不足道了。对薄膜而言,这很重要,因为这时的边界为基底所限制,导致一些有趣的性质,比如T_c随膜厚的下降而下降,如表12-1所示(Bakker 等,1982;Nicolas 等,1986)。钯-氘系的晶格膨胀略小,也许是因为氘

表12-1 PdH_x系统临界温度T_c随膜厚的变化

T_c(K)	Film Thickness(Å)
560	Bulk
460	1220
270	550
210	120
170	60

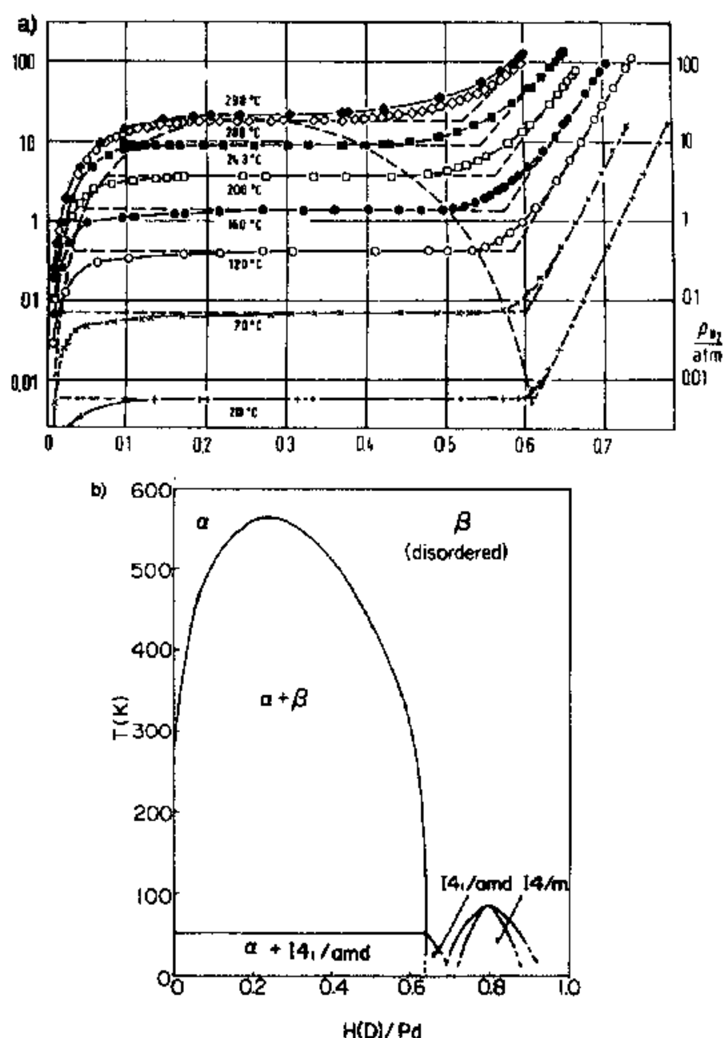


图 12-10 PdH$_x$ 相图。a) α、β和 α+β 相区的 pcT 曲线(wicke 和 brodowsky,1978);
b) 低温有序相和高氢浓度无序相(Bond 和 Ross,1982)

的零点能量较小的结果,在中子散射测量中它的均方根位移较小也证明了这点。

Jamieson 等人(1976)用电子显微镜和电子衍射研究了室温下钯氢化物的 β→α 相变。相变的发生以 α 相的相干脱溶为特征,而完整的相变是通过伴随有 α 相高位错密度和微裂纹的产生的不连续反应而进行的。这些作者认为相变中限制了速率的一步步的过程,是源于在无相界表面的界面处形成了分子氢。

钯-氢系统的许多性能都因循环反复的 α-β 转变而引入的高位错密度而改变。因此在冷加工样品或分解氢化物相而得的样品中,可看到氢的溶解度的增强。溶解度的增强是由于伴随着位错应力场的氢(Kirchheim,1982;Heuser 等,1991)。类似的外加张应力也会导致溶解度的增强(Wriedt 和 Oriani,1970)。这是由外加应力梯度而致 H 迁移的 Gorsky 效应的基础。总之,因缺陷或张应力而膨胀的区域中,氢的吸收特有用,而对压应力,则趋于减弱溶解度。还可以发现,在非晶合金中比相应晶态更易于吸收氢。

超越两相图顶部,即约 570K 以上,就可获得相对较少位错的氢化物相。当要求得单晶 β 相氢化物时,这特别重要。

从图 12-10 的相图明显可见，当氢的浓度连续变化时，无论沿 α 相还是沿 β 相都没有氢原子与钯原子单一的比例，在 α 和 β 相共存区域的两个有限浓度 x_α 和 x_β 之间，曾通过电阻率测量而分析了相应畴的形状(MacLachlan 和 Burger，1988)。电阻率$\rho(x)$并不完全取决于有限浓度的值以及两个相的相对比例，也与 α 畴和 β 畴区的形貌相关的逾渗(percolation)效应有关(图 12-11)。$\rho(x)$的非线性增加说明 α 畴和 β 畴的形状不是球形，在 $x<0.4$ 时，β 畴如同片状围着 α 颗粒。这也许是因为氢在 β 相中的扩散率比在 α 相中低，导致 β 相围绕 α 相而脱溶。

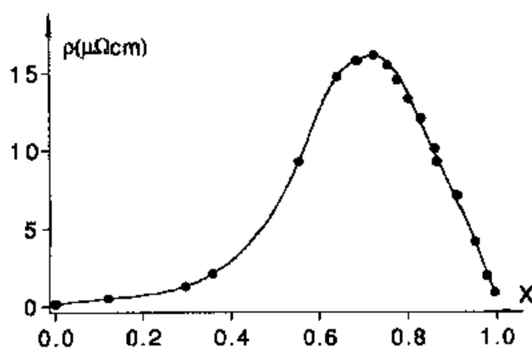


图 12-11 PdH_x在 20K 时的电阻率 $\rho(x)$变化，而 α+β双相范围在 $0<x<0.65$

• p. 298 •

从气相在平衡态去获得 $x>0.7$ 的浓度，就需要很高的氢压。当浓度增加时，结合能和吸引的 H-H 互作用将变弱。这也许是因为电子结构改变了的原因。Hemmes 等人(1989)估计，在 120K 和 35kbar 条件下可获得化学计量比的氢化物。通过离子注入($T<70$K)或电解法($T=200$K)更容易获得 $x=1$ 的浓度。但当温度增加时，额外的 H($x>0.7$)就会在室温以下热解吸而变得不稳定。可通过硫来毒化而阻止室温的解吸，也可通过 Cu 的涂层在更高温下阻止解吸。从近来正在讨论的 D-D 核反应角度，对 PdH_x和 PdD_x相图的 $x>0.8$ 部分应进行更详细的研究。

中子衍射表面氢(氘)在钯 α 相和 β 相晶格中都占据八面体的间隙位。在通常温度下，当低于 $x=1$ 时，氢在相应位上的分布是无序的，虽然热力学第三定律要求 $T\to0$ 时不存在无序性。实际的中子衍射测量(Anderson 等，1978a，b；Ellis 等，1979)表明，在低温下氢(氘)构成有序结构。因为八面体晶位本身也构成 f.c.c. 晶格，氢空位系统可看成是个二元合金，存在排斥的 H-H 互作用，引起系统的超点阵。当 x 在 0.6 至 0.69 之间时，有序结构为 I41/amd 空间群，它在 $PdH_{0.5}$处是化学计量比的，可是这是个得不到的浓度，因为它总是处于混合相区。在接近 $x=0.8$ 浓度时，通过一级相变而产生 Ni_4Mo(I4/m 或 D1a)结构的新 f.c.c. 结构。对这些低温有序结构的观察可解释一些所谓"50K 反常"现象，如前面看到过的比热反常(Nace 和 Aston，1957)，内摩擦反常(Jacobs 等，1976)和电阻率反常(Ho 和 Manchester，1969)。

Bond 和 Ross(1982)基于 Monte-Carlo 模拟而给出尝试性的相图(图 12-10)。

引起低温有序的 H-H 互作用是短程的和互斥的，这与引起 β 相缩合的长程相吸作用相反(见 Ross 等，1991)。

• p. 299 •

有序结构是以 f.c.c. 矩阵的[1，1/2，0]波矢，以及 Ni_nMo 结构家族中相应不同(420)面的占据为特征的。相似的(420)序也在非化学计量比稀土氢化物 REH_{2+x}中观察到，这里的过剩 H($x>0$)保持在 f.c.c. 双氢化物点阵的八面体间隙位中(见 André 等，1992)。

电子结构：氢的影响与两个主要作用有关：

• 质子的强局域势，形成了在纯 Pd 的金属 s-d 能带以下的 H-Pd 键合能带。因此，电子会

从 s-d 带向新的较低能带转移，从而可获得能量。然而某些 E_F 以上的空态会降低到 E_F 以下(Switendick，1978)。

· H 所携带的额外电子的一部分 f 可进入这一新的低状态，如果没有足够地方，则 $(1-f)$ 的部分电子可进入 Fermi 能 E_F，从而将 E_F 上移到更高的值。

如认为新的键合能带的能量为零，则结合能 $-E_H$ 的形式是

$$-E_H = -(2-f)E_S + (1-f)E_F = (1-f)(E_F - E_S) - E_S \quad (12\text{-}28)$$

• p. 300 •

图 12-12 为 PdH_x 的结合能，与稀土氢化物比是相当小的，因为在 d 系的末端，E_F-E_S 值很大，也因为 f=1/2 引起 E_F 很大的增加，使 E_F 从 d 带转移到了高 s 带(图 12-13)。有大量的实验测量支持这一结论，如：Pauli 磁化率和电子比热都随 x 而快速下降，因为 Fermi 面的态密度 $N(E_F)$ 在下降。光电子能谱研究(Schlapbach 和 Burger，1982)与能带结构计算的结果一致(图 12-5)，也表明随着 H 而形成新的低填充态，同时 d 能带移出了 E_F。当然 E_F 随 H 浓度 x 的增加将导致结合能 $-E_H$ 在 $x>0.7$ 时的下降。

$Pd_{1-y}M_yH_x$(M=Fe，Co，Mn)的磁性：图 12-14 给出 $x=0$ 和 $x\approx0.65$ 时相应的磁转变温度 T_M 当 $x=0$ 时是铁磁性的，但 $x=0.65$ 时则为反铁磁类自旋玻璃态，T_M 明显下降，这与 $N(E_F)$ 的下降有关，因为当 Fermi 面的 d 电子由 s 电子代替时，下降了局域自旋间通过导电电子的 RKKY 型作用，也下降了局域自旋与导电电子的作用。

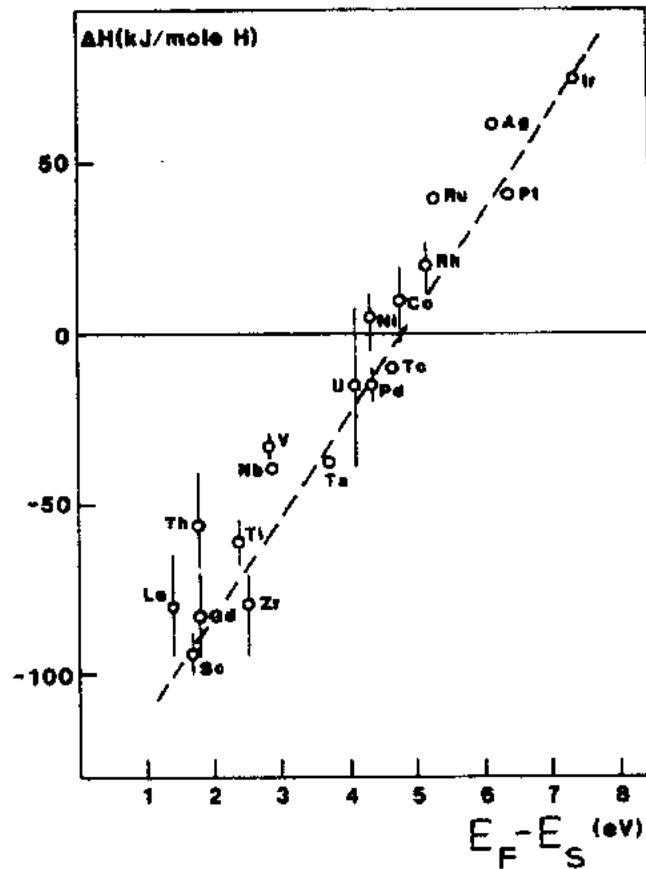


图 12-12 氢化物形成的焓 ΔH 与 E_F-E_S 的关系

$PdH(D)_x$的超导性:纯 Pd 是非超导性金属,其导电电子接近于铁磁态,因为 Pauli 磁化率由于传导电子间的库仑互作用 U 增加了一个 Stoner 因子 $1/[1-N(E_F)U]$:当 $N(E_F)U \geqslant 1$ 时得到巡游铁磁性。对 Pd 而言,$N(E_F)U \approx 0.86$,而对 PdH_x,在 $x \geqslant 0.65$ 时,$N(E_F)U < 0.1$。

• p. 301 •

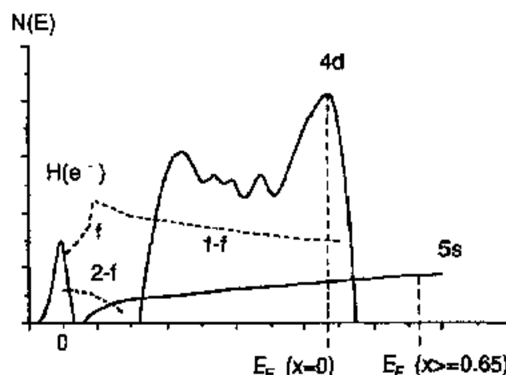


图 12-13 因形成低的 H-Pd 键合能带而引起的电子结构的改变以及 E_F 的增加

对 PdH_x,当 $x \geqslant 0.7$ 时出现超导性(Stritzker 和 Wahl,1978),PdH 的最高 T_c 为 9.5K,PdD 的为 11.7K,而 PdT 为 12K(Schirber 等,1984)。已明确显示,这种超导

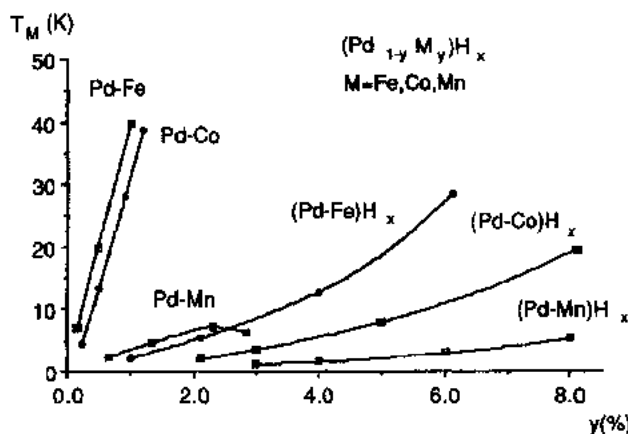


图 12-14 某些 Pd 合金的氢化物 $Pd_{1-y}M_yH_x$(M=Fe,Co,Mn)在 $x=0$ 和 $x=0.6$ 时的磁转变温度 $T_M(K)$

性的起因是与电子间的声子交换有关的电子对;电阻率和隧道测量明显表明,这种超导主要是由 H 和 D 的光声子产生,对此,电声子作用参数比 Pd 的声的声子作用大 3 倍,这基本上是由于低的光声子能量所致,即 $m(H,D)\omega^2(H,D) \ll m(Pd)\omega^2(Pd)$,此处 ω 是声子频率,m 是原子质量。而且,观察到逆向同位素效应,即 $T_c(T) > T_c(D) > T_c(H)$,这与经典 BCS 理论相矛盾。这种逆向同位素效应可能是由于光声子的非谐性所致,且有 $m(D)\omega^2(D) < m(H)\omega^2(H)$(Burger 等,1984),也可能是因 H(D)-Pd 波函数杂化所引起电子结构的弱调制对 H 和 D 有差异,因为 H 比 D 和 T 有较大的零点运动(Miller 和 Satterthwaite,1975)。

扩散:氢及其同位素在钯中的扩散,曾用引言所提到的各种实验技术做过大量的研究。

扩散系统遵循 Arrhenius 行为,而大小比下列 D_0 和 E_a 值大许多量级(Völkl 和 Alefeld,1978;Wicke 和 Brodowsky,1978)。

$$H: D_0 = 2.5 \times 10^{-3}\,m^2s^{-1},\quad E_a = 226meV \tag{12-29}$$

$$D: D_0 = 1.7 \times 10^{-3}\,m^2s^{-1},\quad E_a = 206meV \tag{12-30}$$

对不同浓度用不同方法所得到的结果，只要考虑到晶位阻塞因子就符合得相当好。

与Nb之类的b.c.c.金属相比，Pd中298K的扩散要小很多，因为激活能较高，对f.c.c.金属，这一般是正确的，H和D的前指数因子在$\sqrt{m_2/m_1}$，然而氢在Pd中的激活能比氘在钯中的要大，结果在低于500K时氘的扩散比氢要快，对氚则结果不一样。

在α相(Rowe等，1972；Carlile和Ross，1974)和在β相(Anderson等，1978a)中都作了QENS(准弹性中子散射)测量，结果都符合八面体晶位间基本的扩散跳跃。近来Li和Wähnström(1992)用基于嵌埋原子模型的势，对H在Pd中的扩散分子动力学过程作了模拟。结果与QENS实验相当一致，只要将低于传导电子的电子-空穴对激发非绝热耦合也合并在内。

已日益明朗，必须要超越Born-Oppenheimer近似并计及对传导电子的耦合，才能对氢在金属中的扩散给出正确的表征。

振动：由于耦合到光频支的强电声子耦合而得到高的超导温度，以及逆向同位素效应的存在激发起对钯氢系统声子谱的强大兴趣，通常都是用中子散射来作测量。

在Pd中加氢提高了晶格膨胀，降低了主晶格的振动频率，也降低了声频支的声子(Rowe等，1974；Mckergow等，1986)。光学模的频率要比共价键分子中氢振动的频率低，说明Pd-H力常数相当弱。而且光学支表现出与波矢的重要关系，因为有较弱的最近邻和次近邻H-H互作用。

• p. 302 •

由于晶格膨胀，光学模的中心频率从低浓度α相的69meV变到β相的56meV(Rush等，1984)，且$\omega_H/\omega_D \approx 1.49$而不是预期的$\sqrt{2}=1.41$，表明有明显的非谐振动。H和D的α相和β相，其第二个激发能级都有移动，意味着两种同位素都在同一个势中振动，这也说明了其非谐性。

Rush等人(1984)从这些结果得到结论，非谐性是超导转变温度反常同位素关系的基本贡献。然而近来Rowe等人(1986)将其声子色散测量扩展到$PdT_{0.7}$。在对H和D的数据作了重新评估后，这些作者认为单凭非谐频率移动的幅度还不足以说明逆向同位素效应，氢同位素在电子结构和电声子作用上的大零点运动的影响在说明这些实验数据时是必要的。

对直径从5Å(Jobic和Renouprez，1987)至73Å(Salomons等，1988)的PdH_x纳米晶都作过非弹性中子散射实验，光学声子频率随纳米晶直径的变小而增加，并与表面张力引起的晶格参数的变化相关。

Nicol等人(1987，1988)研究了Pd黑表面的氢，在58meV处观察到一支光学模，这是由Pd表面原子层下面的八面体晶位中的H所引起的。在94，101和120meV处还看到3个进一步的振动，可分别与Pd(111)上的三重格点中的氢对应。

Elsässer等人(1992)作第一原理赝势计算产生的振动态与中子散射结果非常一致。

Pd合金中的氢：Pd-Ni和Pd-Pt合金：纯Ni和纯Pt的电子结构与Pd相似，只是E_F-E_S值要大些。在25℃，直至$P_{H_2}\approx 30\ 000$个大气压也不能形成PtH_x氢化物，然而在比PdH_x的P_{H_2}压高一些的压力下就可以形成NiH_x(Baranowski，1978)。

对Pd_{1-y}-Pt_y合金，只有在高的压力下才能使合金中H的溶解度明显下降，对$y>0.12$时，即使在25℃也完全不出现α-β相的共存(Lewis，1967)。所有这些影响都表明Pd中的

E_H 和 E_{HH}都因 Pt 而急剧下降。

Pd-Ag，Pd-Au 和 Pd-Cu 合金（Lewis，1967）：由于大的 E_F-E_S 值，在纯 Ag，Au，Cu 金属中都没有热力学的 H 吸收（在这些金属中，只能用低温离子注入来引入 H，但当 $T>70K$ 时，这些氢化物都不稳定）。

• p. 303 •

可以预期的更重要的一点是，相应合金的 H 的溶解度应该下降，因为 Ag，Au 和 Cu 都将 1s 导电电子向 Pd 的 d 带转移，因而趋于增加 Pd 的 Fermi 能级。然而在低 x 值时，$y \leqslant 0.2$ 的 $Pd_{1-y}Ag(Au)_y$合金的 H 溶解度增加了，即可在比纯 Pd 的压力较低的情况下得到低 x 合金（Wicke 和 Brodowsky，1978）。这表明焓 $\Delta H(y)$ 比 $\Delta H(0)$更负，如图 12-15 所示。但对 $Pd_{1-y}Cu_y$ 并无此情况。这种行为与指出的 Ag，Au，Cu 引起的电子结构变化无关，更像是说 Ag，Au 杂质膨胀了 Pd 晶格，而 Cu 则相反。为此，H 就被俘获在 Ag，Au 杂质的位错、晶粒边界缺陷处，这里也是局域膨胀之处。这明显说明在局部缺陷

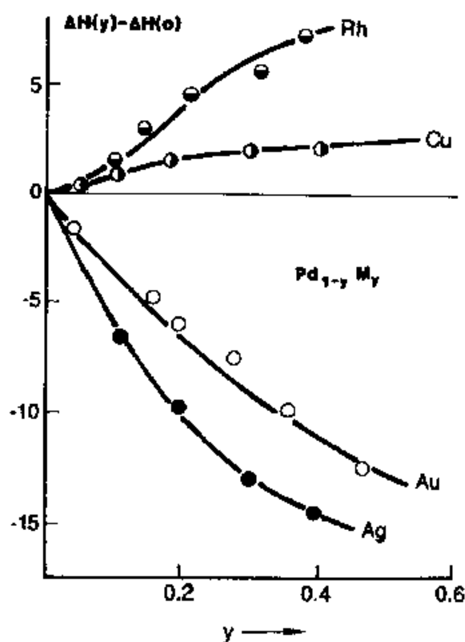


图 12-15 H 的键合能与 y 的关系，对 Ag，Au 为有利（伴有晶格膨胀），对 Cu，Rh 不利（伴有晶格收缩）

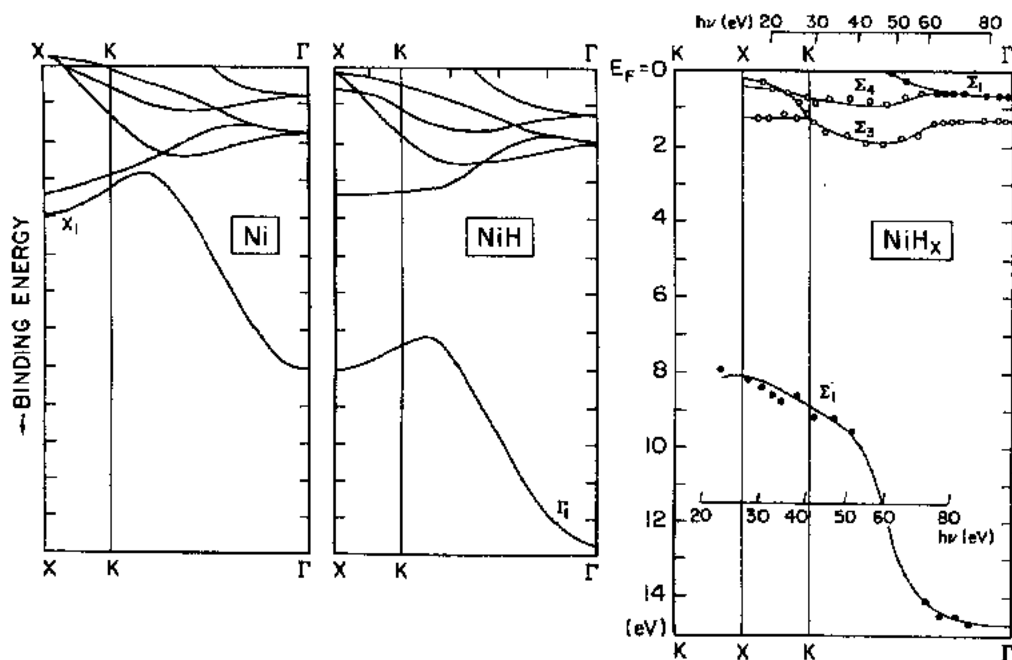


图 12-16 沿 Brillouin 区几个高对称方向画的 Ni 和 NiH 计算能带，并与角分辨光电子谱测量的离子注入 NiH_x的能带作对比。金属和氢的互作用导致 Σ_1 支大为下降（Horn-Chanderis，1983；Gupta，1981）

或杂质稀少的地方更有利于键合能$-\epsilon_H$，因而H局域地产生了更小的正弹性能；Nørskov和Besenbacher(1987)还分析了H和有关稀释体的周围原子和电子的局域互作用的重要规律。

对所有单价金属Ag,Au,Cu,在较高的x值(低y值时，即$y \leqslant 0.2$)和较高的y值($y > 0.4$)时，氢化物的稳定性都比PdH_x下降，即使α-β共存相消失也如此。当然，较高的x，y值将E_F向高能移动，从而下降了$-E_H$。

对Pd_{1-y}-Rh_yH_x(Wicke和Brodowsky,1978),看到与Ag杂质相反的情形：低x时，可溶性比Pd为低，而P_{eq}压力较高(情形与Cu等价)，但当$x > x_\beta$时，则观察到β相的稳定性比纯Pd要好，这也许与E_F保持在d能带有关。

12.4.2 镍中的氢

镍在室温不形成稳定的氢化物(β相)，但以α相形式溶解氢。曾成功地用高压下氢化、阴极放电和离子注入等方法制备了Ni氢化物，直至双氢化物。磁化强度随氢浓度增加而下降，电解充氢的β相是非磁性的(Traverse等,1986)。

通过用沿Brillouin区的ΓKX方向角分辨光电子谱，低温质子原位注入可用于研究氢化镍单晶的价带(Horn-Chandesris,1983)。实验结果与计算的能带结构(Gupta,1981)相当一致。Σ_1带的能量大为降低了，即在X_1点，从Ni的3eV变为Ni-氢化物的8eV(图12-16)。

• p. 304 •

12.4.3 钛、锆和铪的氢化物

IV B族金属钛、锆和铪能形成CaF_2型结构的稳定氢化物，氢原子在f.c.c.金属晶格的四面体间隙位(Müller等,1968)。低于临界温度时产生晶格的四方畸变。这作为Jahn-Teller效应而出现。对许多电子结构的研究都表明与这f.c.c.-f.c.t.点阵畸变有关(Gupta和Schlapbach,1988)。从能带结构计算可知，这些双氢化物的Fermi能级落入一态密度的峰值之中，这峰是f.c.c. Brillouin区的ΓL方向上简并金属d态的扁平一支所引起。畸变改变了简并，导致Fermi能的降低，态密度与实验结果一致。

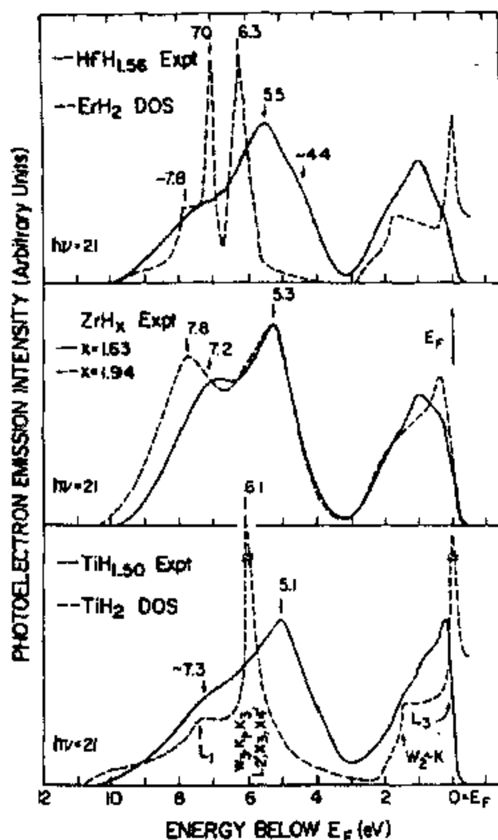


图12-17 $HfH_{1.56}$,$ZrH_{1.63}$,$ZrH_{1.94}$和$TiH_{1.50}$在作了背底扣除后的光电子谱，并与计算的ErH_2和TiH_2态密度作比较。ZrH_x的谱所表现出的能带结构的改变伴有f.c.c. f.c.t.畸变(Weaver等,1981)

Ti,Zr和Hf的双氢化物的光电子谱与理论一致，分别在低于E_F5.5和7eV的双峰结构(图12-17)。

H的动力学：H在这些金属中的溶解影响

了不同同素异性体的相对稳定性(Müller 等,1968;Serilla 和 Cotts,1988)。这就可对 h.c.p.(α 相),b.c.c.(β 相)和 f.c.c.(δ 相)点阵中的四面体晶位 H 作动力学研究。

表 12-2 综合了一些扩散参数,有趣的是,b.c.c. 相的激活能较低(~0.15eV),与 V 属 b.c.c. 金属差不多。相反,f.c.c. 相的激活能要高出 4 倍(~0.55eV)。在 REH_x系的 h.c.p. 和 f.c.c 相中,H 的激活能也那么高,ZrH_x和 HfH_x中超导转变温度的逆向同位素效应的观测(Stritzker 和 Buckel,1972)促进了对这些系统的光学声子的测量。表 12-3 总结了 H 在 Ti 和 Zr 中的振动频率。

• p. 305 •

表 12-2 H 在 TiH_x中扩散的指数前因子 D_0 和激活能 E_a

x	Phase	E_a (meV/atom)	D_0 (cm^2s^{-1})	References
0.50	β,b.c.c.	0.155	7.8×10^{-4}	Sevilla and Cotts(1988)
0.57	β,b.c.c.	0.147	6.3×10^{-4}	"
	δ,f.c.c.	0.526	9.7×10^{-4}	Bustard et al. (1980)
1.71	δ,f.c.c.	0.543	6.1×10^{-4}	"
1.59 to 1.86	δ,f.c.c.	0.490	13×10^{-4}	Stuhr et al. (1991)

表 12-3 H 在 TiH_x和 ZrH_x中的振动能

Metal	x	Phase	Energy(meV)	References
Ti	0.05	α,h.c.p.	141±1	Khoda-Bakhsh and Ross(1982)
Ti	0.14	β,f.c.c.	120 171	Khoda-Bakhsh and Ross(1982)
Ti	2.00	δ,f.c.c.	142.8	Ikeda et al. (1983)
Zr	0.03	α,h.c.p.	143.1±0.6	Hempelmann et al. (1982)
Zr	0.05	α,h.c.p.	144±1	Khoda-Bakhsh and Ross(1982)
Zr	1.41	δ,f.c.c.	140.3	Ikeda et al. (1983)

在 f.c.c(δ)相中,Ti 和 Zr 的振动频率一直测到 5 次谐波(Ikeda 和 Watanabe,1987;Ikeda 等,1983,1990)。结果表明 f.c.c. 结构中四面体晶位的氢势接近于谐振。Hempelman 等人(1982)对 b.c.c.(β)相也发现类似的结果。另外,看到的窄线宽表明没有明显的色散,因此在这些系统中 H-H 互作用是很弱的。

12.4.4 钒、铌和钽的氢化物

Vb 族金属 Nb,V 和 Ta 形成单氢化物和双氢化物。相图相当复杂,可随温度和氢浓

度而有大量相变(Schober 和 Wenzl,1978)。Nb 等在室温可形成正交β相单氢化物,低于200K 为赝立方γ相单氢化物和 f.c.c. 双氢化物。Esayed 和 Northwood(1992)总结了更多的结晶学和热力学数据。

电子性质:Nb,V 和 Ta 单氢化物光电子谱为在 E_F 以下 5.5eV 和 7.5eV 的,由 H 引起的双峰结构(Peterman 等,1983)。对单氢化物相γ-NbH 的第一次能带结构计算得到的是单一的、相当窄的峰,如同其他单氢化物的结果一样,近来用第一原理赝势计算了γ和β相,重视了实验发现的β相双峰结构(Ho 等,1984)。能带的劈裂描述了β相中 H-H 近程距,说明了氢引起的能带变化对晶格参数和晶体对称性的灵敏度。

扩散:与 Pd 的情况不同,只有从与表面无关的一些实验方法中得到的 V 族金属中氢同位素的扩散系数才具有很好的数据一致性(Völkl 和 Alefeld,1978)。表 12-4 综合了在稀释浓度下某些金属的结果。

表 12-4 *H*(D,T)在某些 b.c.c. 金属中扩散的 Arrhenius 关系的指数前因子 D_0 和激活能 E_a

System		E_a (meV)	$D_0\cdot10^4$ (cm^2s^{-1})
Nb H	$T>270K$	106	5.0
	$T<250K$	68	0.9
Nb-D		127	5.2
Nb-T		135	4.5
Ta H	$T>270K$	140	4.4
	$T<200K$	40	0.02
Ta-D		160	4.6
V H		45	3.1
V-D		73	3.8

H 在高温下的激活能值低,说明扩散率比 Pd 中高得多,是在局域模能量的量级(见下述)。在整个温度范围 H 的扩散都比 D 和 T 为快,一般有 $E_a^H<E_a^D<E_a^T$。与 f.c.c. 系统,如 TiH_x 和 PdH_x 比,V 族 b.c.c. 氢化物的痕量扩散激活能表现出很强的浓度关系(Kleiner 等,1986;Sevilla 和 Cotts,1987)。E_a 随浓度而增加,至 $x=0.7$ 达最大值,在 V 中的影响最大,从 $x\approx0$ 的 59meV 变到 $x=0.68$ 的 132meV。然而指数前因子对浓度相对不灵敏。而 270K 以下,在 Nb 和 Ta 中的扩散激活能显著下降是扩散数据最显著的特征。这个特征与激活能的同位素效应一起,可用超出 Condon 近似的小极化子理论作很好的说明,如引言所描述(Emin 等,1979)。

• p. 307 •

对于 b.c.c. 点阵四面体间隙位,正是[110]T_1A 声子模耦合着扩散运动,降低了晶位间的势垒。这种耦合的确切证明是通过 $\omega\tau=1$ 范围的声子支的频率变化来观察的,这里 τ^{-1}是平均氢的跳跃率。

然而对 NbH_x的 QENS 测量(Lottner 等,1979a,b)表明,扩散过程比最近邻跳跃要复杂,因为观察到的跳跃长度比四面体晶位之间的距离要长。用以描述此结果的模型依靠了使占有位的势能较周围四面体晶位为低(约 0.1eV)的四位体点阵畸变。当间隙位向近邻位跳跃时,晶格在一开始还没有弛豫,这样一来下一步跳跃(包括回原位)的势垒在瞬间是降低了的,因此,只要晶格弛豫的时间比 H 在未弛豫晶位上平均停留的时间长,就会发生一连串的跳跃(并不必要通过正常的四面体晶位)。最后晶格将弛豫,将间隙原子"俘获"在正常的、畸变了的四面体晶位中。

有趣的是，对扩散中子散射测量的结果表明，Nb 间隙周围的畸变场并不是预想的四方对称而是立方对称。因此 Dosch 和 Peisl(1986)设想 H 占有位的畸变场可以在一定的时间内与预先占有的未弛豫位的场共存。将这种效应对许多这类晶位作平均，就给出了立方畸变。

在较高浓度下，晶位阻塞和相关效应对 b.c.c. 晶格的四面体晶位就比对 f.c.c. 晶格中的八面体晶位更重要，因为其配位数较低($z=4$)。浓缩的 α'-NbD_x系统被研究得比较充分，因为 D 的互作用使得产生了近程有序化，在充分有序的 β 相超晶格线的位置上出现了扩散散射峰(Hempelmann 等，1989；Cook 等，1991)。特别是 Cook 等人用中子极化分析作的 QENS 测量可得传统的扩散系数和示踪的扩散系数以及适当的相似性，同时也决定了热力学因子。结果表明，浓度在 $0.7\leqslant x\leqslant 0.8$ 时的扩散是高度相关的，四面体晶位上间隙原子间的相斥作用一直延伸至第三近邻层甚至更远，导致有效空位浓度和相关因子都较低。有趣的是，对于第三近邻的格点阻塞而言，四面体晶位上的最高理论浓度也是 0.8。如前所述，用中子实验所得的化学扩散系数与 Gorsky 效应测量所得的明显不一致，这也许可用不同技术测量的密度涨落幅度来解释(Wipf 等，1989)。

• p. 308 •

Richter 等人(1989)从 QENS 对单晶样品的测量结果对有序 V_2H 的 β 相中 H 的扩散过程作了解释。在这个相中，H 占据八面体晶位而在(110)方向形成层状，这些占有的层与空着的层交替出现。随温度升高，空层中的格点也被占有，到 448K 时发生向 ε 相的有序-无序相变，H 无序地占据两种类型。测量表明，平行于层的扩散是由相应于从占有层向空层跳跃这一慢过程以及随之在空层内发生快速扩散过程所表征的。大约在这空层内要扩散五步，H 才回到两个相邻占有层之一的空位上去。而垂直于层的扩散只能由从占有层向空层的速率的改变来确定，因此很慢，造成很强的各向异性扩散。这一结果是有趣的，因为也许可以将这一扩散机制应用于金属间化合物和非晶态金属中的 H 扩散问题。

在 Vb 金属中，H 在低温下的长程扩散问题受到了有序氢化物相的脱溶的制约，因为其中的间隙原子是稳定的。然而大家知道，由声学测量(Baker 和 Birnbaum，1973)、电阻率(Pfeiffer 和 Wipf，1976)和中子谱测量(Magerl 等，1983)知：氧、氮和碳等杂质在低温下也是稳定的，在 Nb 中就阻止了 160K 以下俘获间隙位 H 而成为氢化物相脱溶。这些杂质有着八面体间隙位，从而能有效地俘获单个 H 原子，虽然弹性能计算表明杂质周围的许多晶位都被畸变了。长程扩散系数都是以这些延伸俘获的逃逸为主，比纯金属要降低了很多(Richter，1983)。

在低温下，氢在包括两个近邻四面体晶位的双阱势中变得局域化了，从比热反常第一次指出，可以有隧穿过程发生(Sellers 等，1974；Morkel 等，1978)。Magerl 等人(1983)的中子谱测量表明，俘获的氢的振动频率与纯 Nb 中的氢几乎一样，由此可知 H 被俘获在一对相对没有畸变的四面体晶位上，如图 12-18 所示。

• p. 309 •

这些晶位对俘获杂质作对称排列，构成双阱势，其间 H 就可能隧穿。事实上隧穿率可通过两个阱间的反对称能量移动 ε 而调制，这种移动是因近邻杂质造成的无规晶格应变而引起的。如上面所讨论，在双阱势中，H 的退局域化引起能级的劈裂，从而能说明低温下比热的反常，隧道劈裂的直接观察是中子谱研究中出现在 0.2meV 处的非弹性谱线

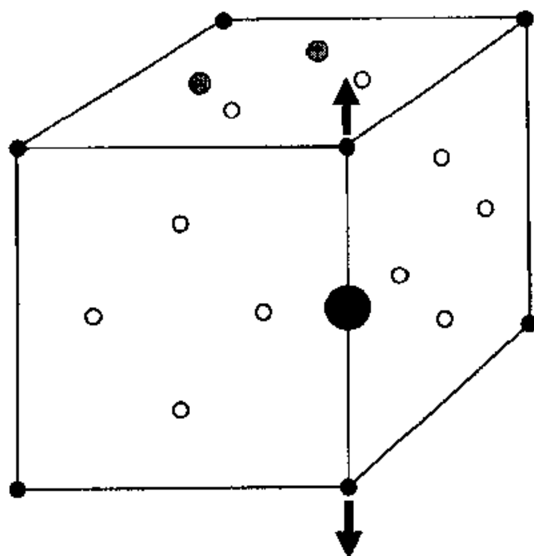


图 12-18　b.c.c. 晶格中间隙位杂质周围的可能 H 占位示意图，小的阴影圆即为可能的俘获位

(Wipf 等，1981)。$Nb(OH)_x$中隧道系统对传导电子的耦合从精致的中子散射实验中得到证实(Wipf 等，1987；Grabert 和 Wipf，1990)。他们与超导态和正常导电态中的隧道劈裂 J 和弛豫率 γ 作了对比。测量表明，当超导态被外磁场破坏时，隧道态的寿命显著下降，得到的隧道劈裂 J 和传导电子耦合常数 K 为：

$$\text{超导态}: J=0.226\pm0.004\text{meV}$$

$$\text{正常导电态}: J=0.206\pm0.003\text{meV}$$

$$K=0.055 \tag{12-31}$$

进一步的中子测量确定了 Nb 中由 N 俘获的 H 的隧道劈裂 $J=0.167$meV (Steinbinder 等，1991)，由 C 俘获的则为 $J=0.162$meV (Neumaier 等，1989)。也研究了 Nb 中以 Ti 取代而俘获的 H 的隧道谱(Hempelmann 等，1990)，并认为 H 分布在 Ti 原子周围的 24 个晶位上。

研究了 10K 以上反映俘获 H 的非相干隧穿或跳跃的中子散射实验中准弹性线(Steinbinder 等，1988，1991)。测量的跳跃率按 Kondo 预言的 T^{2K-1}关系随 T 的增加而下降，如果计及近邻杂质互作用所致的反对称性，可从低温非弹性测量确定的 J 和 K 值而对此作充分的描述。后来 Steinbinder 等人(1991)通过比较氧俘获 H(J＝0.226meV)与 N 俘获 H(J＝0.167meV)而给出跳跃率的 J^2 关系。

振动：Springer(1978，1979)，Springer 和 Richter(1987)就 H 在 Vb 金属中的振动问题作出极好的评述。光学模不表现有色散表明 H-H 的直接作用与 M-H 力相比可以忽略。b.c.c. 结构中的四面体晶位受到四方对称的压缩(点群 D_{2h}，$x=y>z$)，因此在 α 相中可看到两个光学支的频率(≈120meV 和 160meV)。在有序的 β 相中，H 常占据具有正交点对称的四面体位，它允许有三个非简并的振动频率。然而 H 的势主要由对近邻金属原子的耦合来决定，故实际上只看到两个局域模频率。钒是例外，氢占据有序 β 相中膺四方八面体晶位，再次给出两个振动频率，分别在 55 和 120meV，低者表现出明显的非谐性。

由基本振动的高次谐波的中子散射测量得到了各种 $M\text{-}H_x$中 H 势形状的详细研究(Ikeda 和 Watanabe，1987；Hempelmann 等，1987；Ikeda 等，1990)。Fukai(1993)的书中总结了至今所有各振动频率和非谐性参数。

然而从这些测量得到的也许是惊人的事实是在 1eV 以上存在有振动能级，这时在 b.c.c. 金属中扩散的激活能典型值在 100meV 量级。显然扩散过程不是单一的越过势垒的跳跃过程，而是被声子激发和低温隧穿的驱动过程。

• p. 310 •

近来 H 局域模振动对晶位对称性的敏感性被用于测定在 $Nb_{1-x}V_xH_y$合金中 H 的晶位占有情况(Hempelmann 等，1991)。

12.4.5 含有钐、钇和镧的稀土金属的氢化物

三价稀土金属以及化学上相当而没有 4f 电子的 Sc，Y 和 La 都被认为可形成金属双氢化物 REH_2 和半导性（或者说是弱金属性）的三氢化物 REH_3，只有 Sc 例外，它也许不形成三氢化物。双氢化物构成几乎是理想的 CaF_2 型立方结构，被占据其四面体晶位，使晶格参数比原金属增加的典型值为 8%。对轻稀土（La 到 Nd）、重稀土和 Y 的三氢化物，又占据八面体而分别形成立方 BiF_3 型和六角 HoD_3 型结构。Ce 似乎并没有成为例外。二价稀土金属 Er 和 Yb 形成半导体型的双氢化物（Libowitz 和 Maeland，1979；Arons，1982，1991）。

由于在适当的压力下稀土充 H_2 具有很高的反应能力，故温度问题原则上就较简单。在室温下就开始快速充氢并具有较高的剩余压力（≈10bar），导致脆化，片状的氢化物在空气中几分钟内就会氧化。在较高温度下作缓慢反应可使箔的氢化不形成裂缝，电阻测量可测到双氢化物的浓度甚至更高。将熔融稀土金属在氢气氛中缓慢冷却，可得到各种稀土金属氢化物的单晶（Libowitz 和 Pack，1967）。得到过致密的约 $1cm^3$ 体积的氢化物样品，其中可含有长达 5mm 的单晶颗粒。

相图和热力学性质（Müller 等，1968；Arons，1991；Conder 等，1991）：具有几种类型的相（图 12-19a，b）：

- 六角金属的固溶体 α 相。当 $T \leqslant 300K$ 时，在 Sc 中具有最大值 $x_\alpha = 0.35$，而对所有轻稀土金属（从 La 至 Dy），$x_\alpha = 0$；在 Ho 中则再现这种低温固溶体相（$x_\alpha \approx 0.03$），对较重的稀土则增加，对 Lu 可达 $x_\alpha = 0.2$。
- $T \approx 300K$ 时立方 f.c.c. 氢化物（β 相）组分相应于 $x=2$（双氢化物）。$x<2$ 时为 α 和 β 相的共存。
- 当 $x>2$ 时，高温下有两种情况（图 12-19a，b）：轻稀土的 f.c.c. 相可一直存在到 $x=3$，过量的 H 原子占据八面体位；对较重稀土，f.c.c. 相只存在到 $x \approx 2.3$，超过这个组分就是 f.c.c. 相与新六角 γ 相的共存，其最高组分为 $x=3$（三氢化物）。
- 起初设想在室温附近和低温下有个大的均匀范围，可是结果并不如此，相图表明有若干混合间隙和一系列新相。图 12-19c，d 分别给出 LaH_{2+x} 和 CeH_{2+x} 的详细的相图结构（Condor 等，1991）。
- 注意到 Eu 在 $x=2$ 以上就不存在这些相。

• p. 311 •

双氢化物相所需压力 P_{H_2} 比 PdH_x 低得多（在 1000K 量级温度下为 10^{-3}bar），故结合能比 PdH_x 要低得多，α 相和 β 相共存的临界温度 T_c 高于 1000K。这些结果都说明 $-E_H$ 和 $-E_{HH}$ 都比 PdH_x 的负值大得多。要指出的其他重要特征是：

- 较重稀土的 α 相比轻稀土更稳定。
- 双氢化物的稳定性总比三氢化物高，虽然三氢化物也相当稳定。

• p. 312 •

晶体结构：低温下通过氢的有序化而使六角 α 相稳定化，提高了构形熵而与 f.c.c. β 相接近。近程有序存留至室温，也许将相邻两个四面体晶位上的 H 原子对跨过一金属原

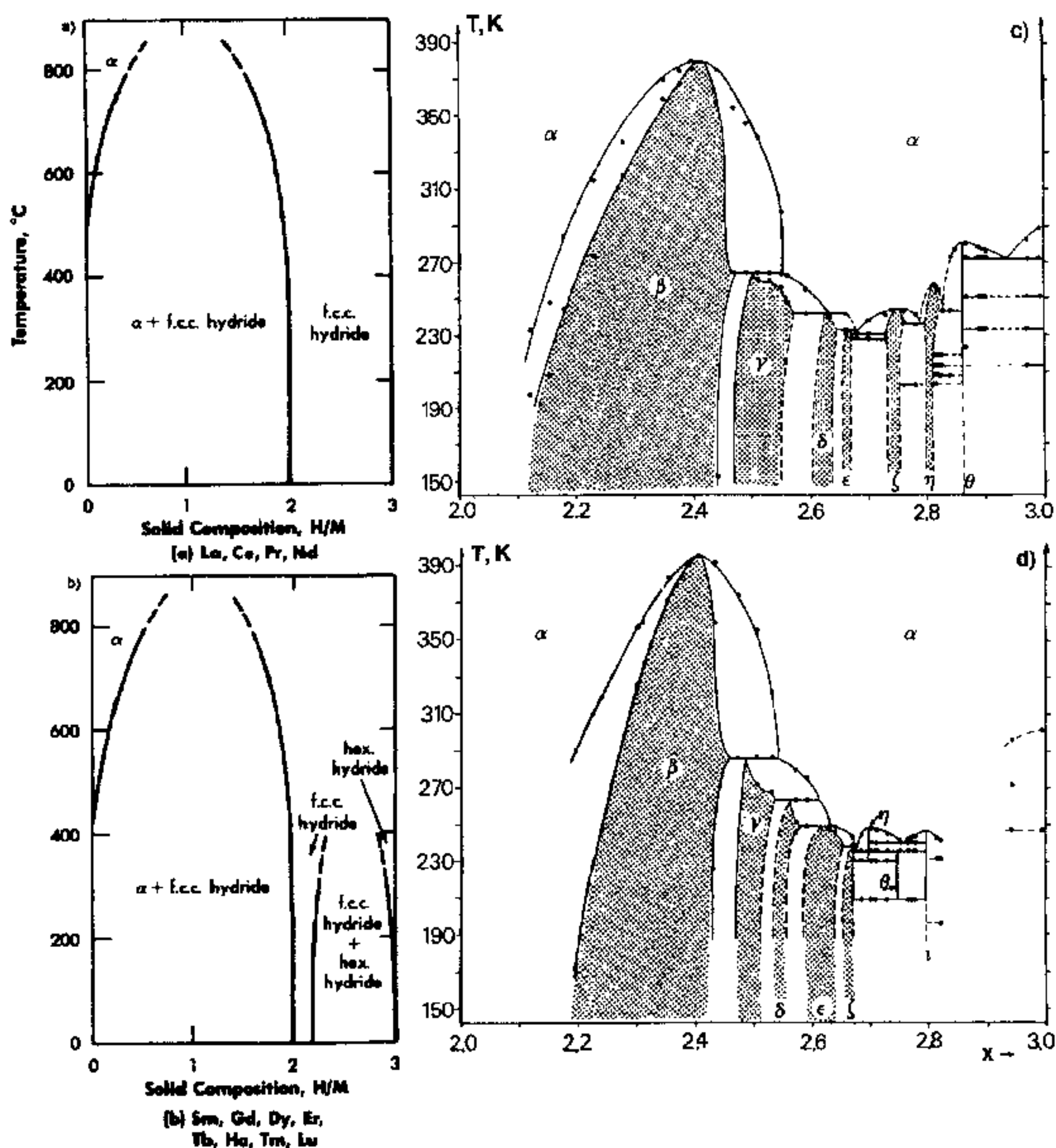


图 12-19　两个一般类型的相图:(a)轻稀土;(b)重稀土。有些稀土金属在 $T\approx100$K 以下仍可存在 α 相(Müller 等,1968)。另两个相图是:(c) LaH_{2+x};(d) CeH_{2+x}(Condor 等,1991)

子而构成锯齿形的链(图 12-20)。较低温度下,形成三维长程有序,显然要包含链间的互作用(见 Blaschko,1991 的评述)。将 Lu 和 Sc 的有序化作比较可知,在 Lu 中是产生一些长的链,而在 Sc 中形成大量短的链。这可用两种金属弹性各向异性的差异来解释。可认为弹性互作用对有序化起着重要的作用。然而 NMR 研究(Lichty 等,1989)表明,在 170 300K 间有一种电子结构的转变,它似乎与有序化有关,而且与主金属及 H 浓度都有关。

三价稀土的双氢化物形成 f.c.c. 点阵,H 占据着在化学计量比组分 $x=2$ 时被填满的四面体晶位(T 位),成为氟石结构。进一步的 H 就填入八面体晶位(O 位),轻稀土(La,Ce,Pr)成为 f.c.c. 的三氢化物,这时所有的八面体晶位均应填满。事实上在四面体晶位全

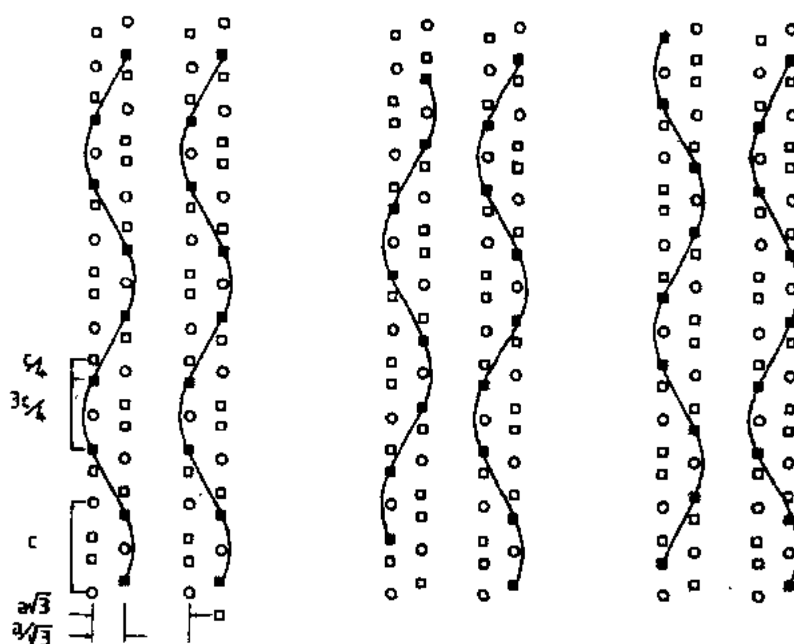


图 12-20　在六角结构稀土中 α 相的有序原子结构，在相邻 c 轴，沿 b 方向具有三种不同的双链排列。实方块为 D 原子；空方块为空 T 位，圆圈为金属原子

部占满以前，某些八面体晶位就已经被填入了 H，因此一般只有在 $x<1.95$ 至 1.97 时才能得到纯粹的四面体晶位 f.c.c. 相。八面体晶位上的 H 可认为是 RH_2 中 H 的固溶体，其有序效应与 α 相中看到的很相似(Daou 等，1986)。

对较重的稀土，在填入 f.c.c.O 位以前，就得到了 H 占据四面体晶位和八面体晶位的 h.c.p. 三氢化物(γ)相的转变。Lu 的 β/γ 相界随原子量的增加而下降至 $x\approx2.05$。这种效应也许与 O 位占有时的晶格收缩有关，与 Pd 中的情形正好相反，表明这两种情况中 M-H 互作用都不是理想情况。

· p. 313 ·

大量证据表明，f.c.c. 双氢化物-三氢化物的相图是复杂的(Arons，1991；Condor 等，1991)。

对轻稀土 REH_{2+x} 系统，过量 H 原子可连续溶入直至三氢化物，如 CeH_{2+x}，在中子散射研究中可以发现 H 有序化的超点阵反射。与浓度有关的不同有序结构($I41/md$ 和 $I4/mmm$)可以用 H 在 f.c.c. 晶格八面体晶位上的有序化来理解，就像在 PdH_x 中，有序态是以 f.c.c. 基质上的[1，1/2，0]波矢为特征，相应于在 f.c.c.(420)点阵面上的有序化，如同 Ni_nMo 系一样。相似的是，在 x 接近于 0.8 的 LaH_{2+x} 中可认为有 Ni_4Mo 型填隙的有序结构(Klavins 等，1984)。高 x 值($0.7<x<0.9$)的有序-无序相变似乎与金属-半导体转变有关(Shinar 等，1988，1990)。事实上在温度提高时，正是由于有序八面体空位次点阵的瓦解，导致了退局域化势垒带的破坏，并认为这引起了金属-半导体转变。重稀土在三氢化物脱溶形成前，在氟石相中的可溶性相当有限。然而在 Tb_{2+x} 的 x 从 0.095—0.25 范围仍见到了 H 的有序化(Andre 等，1992；Schefer 和 Udovic，1992)。其有序态可用 Ni_3Mo 结构($I4/mmm$)来描述，$x=0.25$ 时它是化学计量比的。

电子性质:如同所有氢化物一样,H 在稀土金属中的引入使得在导带以下形成 RE-H 键合能带。然而与 PdH_x情况不同,实验测量和理论模型(Misemer 和 Harmon,1982;Gupta 和 Burger,1980)都表明每个氢原子所伴随的电子转移进了这个新能带,即相当一部分电子不是转移到 Fermi 面(图 12-21)。

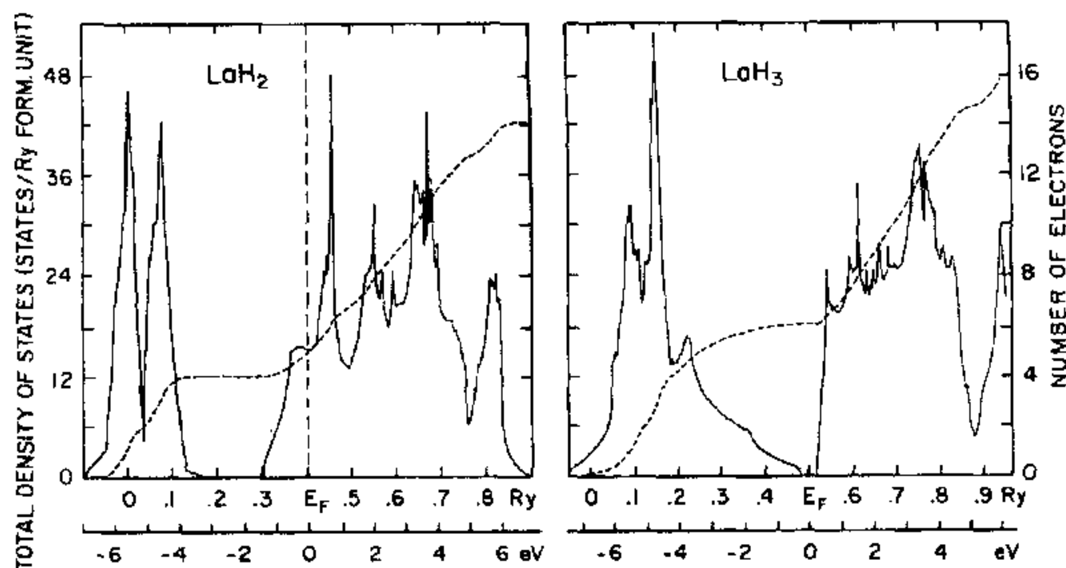


图 12-21 LaH_2和 LaH_3 的总态密度(DOS)(虚线,左手标度),以及总电子数(实线,右手标度)。DOS 单位是自旋态与 Rydberg 公式单位之比(Gupta 和 Burger,1980)

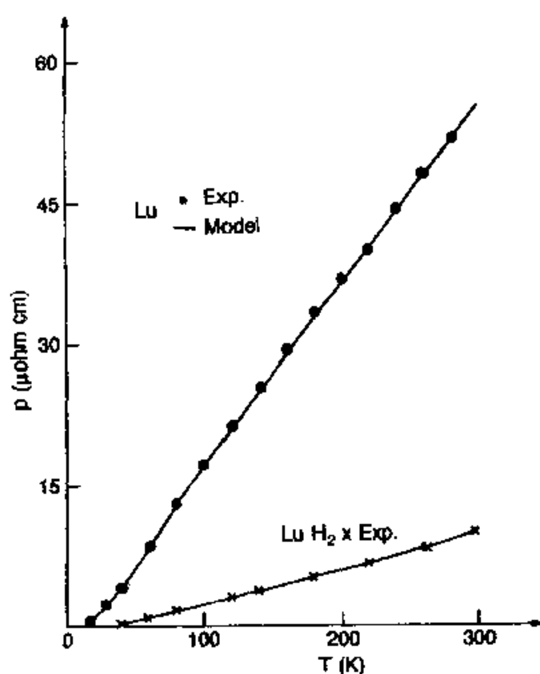


图 12-22 LuH_2 的电阻率的急剧下降与 Debye 温度 ϑ_D 的增加以及电子-声子互作用的减少有关

因此,导带电子数从纯金属的 3(相应于 RE^{3+})下降到双氢化物相的每个原子为 1。因此,双氢化物的行为就像单价金属,面三氢化物是绝缘的类盐类化合物。Eu 是例外(即 Eu^{2+}),它在 $x=2$ 时就成为绝缘态。

电阻率测量得到以下结果:对 α 相,沿 c 链的 H 有序化很明确;在低温下可通过淬火或电子辐照而稳定住无序态,在 150-170K 又转变成有序态(Burger 等,1985)。

与 $1/n$(n 是传导电子密度)和 $\lambda_{e\text{-}ph}$(电子-声子耦合参数)成正比的电阻率 $\rho(T)$,在 $x=2$ 时比 $x=0$ 时值要低得多(Burger,1984)(图 12-22)。这只可能与 Fermi 能级态密度的下降导致的 $\lambda_{e\text{-}ph}$的减小有关,以及与离子-离子势的屏蔽下降导致声子能量的增加有关。确实,REH_2 的稀土声学声子要比纯稀土的高得多,而 H(D)的光学声自能量又比 PdH_x的高得多。这些结果可用于

说明 REH_x在 $x>2$ 时为什么没有超导性。

• p. 314 •

当 x 接近三氢化物相时，我们可看到电阻率很强的增加(Heckman，1968；Libowitz 等，1972)；当 $x>2.9$ 时，表现出半导体性，具有带隙 0.1eV；但当 $2.7\leqslant x\leqslant 2.9$ 时，$T>$ 200 至 300K 时才有半导性(具有 $d\rho/dT<0$)，而在 $T<200$ 至 300K 时为类金属性(具有 $d\rho/dT>0$)。一种似乎有理的解释是(Fujimori 和 Tsuda，1981；Shinar 等，1990)，在半导体带隙中存在有缺陷的金属能带，这伴随着八面体空位的超点阵：这种缺陷能带在 H 扩散而瓦解掉超点阵时，将能在 $T>200K$ 时经历一种局域化的转变。在 $CeH_x(x>2.7)$中，通过光电子发射测量也看到 Fermi 能级态密度的增加($T<70K$)，即在低温下变得更为金属性，但也许仅仅是在表面(Schlapbach 等，1986)。

• p. 315 •

在重镧系元素及钇的双氢化物中，发现有氢对理想局域密度的四面体晶位的偏移。Wang 和 Chou(1983)的赝势局域密度计算得到 YH_x的以下结果：

- 固溶体相 α-YH_x中 H 跨过 Y 而成对，将降低总能量，故成对具有电子学的原因。
- 在 β-YH_{2+x}相中，长程的对的互作用将使 DO_{22}有序相稳定化。
- 在 γ-YH_3 相中，电子-声子相互作用以及特定电子结构会产生晶格的不稳定性，可看成是一种 Peierls 畸变。在 E_F 处为低态密度。

在 $YH_{2.10}$中也有金属-半导体转变，在 60K 以下表现为窄带半导体行为。在这温度以上系统为金属性，直至 235—260K 范围发生另一个金属半导体相变，这似乎与轻稀土 REH_{2+x}系中 H 在八面体晶位的有序化有关(Vajda 和 Daou，1991)。

最后，在 $LaH_{2-x}(x<0.2)$中观察到逾渗效应，这时是二氢化物与三氢化物相的混合物 LaH_3 区域在晶粒边界处脱溶，从而分布在 LaH_2 晶粒周围(Daou 等，1988)。

金属-绝缘体或金属-半导体相变的机制目前尚不很清楚。

源于 4f 电子磁矩的稀土磁性对电子结构的改变非常敏感：

Er 和 $ErH_x\alpha$ 相($x=0.035$)有两个主要的磁相变，与沿 c 轴的正弦式磁化强度分布有关的 Néel 温度 T_N 随 x 而下降：这与传导电子密度的下降有关；由沿 c 轴的磁弹性膨胀引起的铁磁转变 $T_c<T_N$ 随 x 而增加：这与 H 产生的 c 轴膨胀有关(Burger 等，1986)。

对所有纯双氢化物(Wallace，1978)，磁转变温度几乎都以 10 为因子而快速下降。因为传导电子密度也下降很快(每个稀土原子从 3 降到 1)，这就下降了磁性 RKKY 作用。

在 f.c.c. REH_{2+x}化合物中可看到一种新型的反铁磁性，即非公度的反铁磁性(相对于晶格周期而言)，其 $T_N(x)$对 Tb，Gd，Sm 等将增加。Tb 的 T_N 从 $x=0$ 的 18K 增加到 $x=0.15$的 50K(Arons，1982；Vajda 等，1987)，Gd 的 T_N 从 $x=0$ 的 20K 增加到 $x=0.25$ 的 70K。这些结果都可用联结严格平行于 Fermi 面范围的 nesting 矢量在其 Fermi 面处的占据来说明。在 $T_N(x)$中看到有电阻率的极小(Vajda 等，1987)也旁证了这一模型，因为这一新的周期性可以造成新的磁性带隙。这些化合物的磁性也对 RE 和 H 原子静电互作用的晶场问题很敏感，可将磁性态的 $2J+1$ 度简并劈裂开，这可从低温非弹性中子散射中明显看出(Arons 等，1987)。在 PrH_{2+H}中，磁性自旋无序项的电阻率测量确证了这些结果，指出在 $x=0$ 时晶场是严格立方对称的，但 $x>0$ 时就不如此了(Burger 等，1990)。

最后应该指出，绝缘态三氢化物的磁性应趋于消失(Wallace，1978)，然而 EuH_2 是绝

缘体，它在 24K 仍有铁磁转变。

氢动力学：在包括 Sc 和 Y 的稀土金属中，特别是在延伸的固溶体相低温下的氢同位素的动力学研究提供了 M-H 互作用基础的宝贵信息。

• p. 316 •

扩散：用 QENS，NMR 和 Gorsky 效应测量很好地研究了氢在 Y(Lichty 等，1987；Anderson 等，1989；Cannelli 等，1991)，Sc(Han 等，1987；Lichty 等，1989；Anderson 等，1990)和 La(Völkl 等，1987；Torgeson 等，1989)等固溶体-h. c. p. 相的扩散问题。特别是 QENS 研究表明扩散可很好地分成两部分：(i)如图 12-23 所示，通过中间的八面体晶位而在四面体晶位间作间隙位跳跃的长程扩散，(ii)H 在一对邻近四面体晶位间快速振荡的局域跳跃。这两种过程的特征时间有数量级的差异。比如在钇中，局域的跳跃率在接近有序化温度 180K 时，近于 $10^{10}s^{-1}$，可是从四面体晶位向八面体晶位有限扩散步骤的跳跃率要几分钟一次。

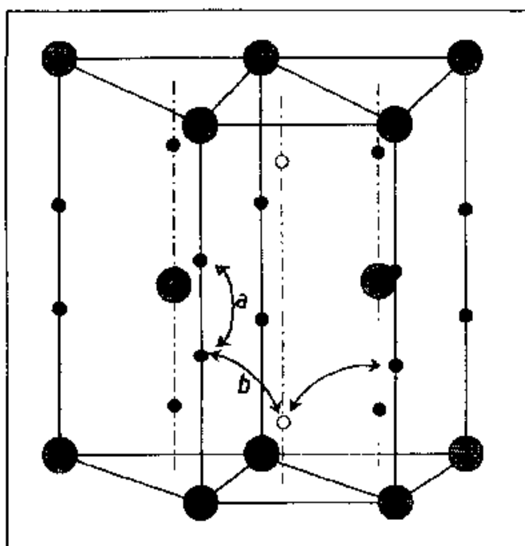


图 12-23 示出四面体晶位(●)和八面体晶位(○)的 h. c. p. 点阵示意图。箭头指出：(a) 在近邻四面体间快速局域跳跃；(b) 通过八面体晶位的长程扩散路径

长程扩散的激活能很高，典型值约 0.51—0.57eV，可与 Sc，Y 的双氢化物以及 Ti，Zr 和 Hf 的 Ⅳ 族双氢化物相当，那里的 H 是占有 f. c. c. 晶格的四面体晶位(Sevilla 和 Cotts，1987)。进而估计氢跳跃频率 ν_0 与 INS 测量的 basal 面光学模极为一致(Udovic 等，1993)。

H(D)在 f. c. c. 双氢化物相中扩散的 NMR 研究表明激活能范围很宽，也许是因为八面体晶位的与浓度有关的占有率与化学计量比组分很接近所致。在 Y，La 和 Sc 中，激活能随 H 浓度上升而下降，对 ScH_x，从 $x=1.82$ 的 0.76eV 下降到 $x=1.99$ 的 0.59eV(Jerosch 等，1985)，而 $YH_{1.98}$ 是 0.435eV，$LaH_{2.27}$是 0.35eV。

这些结果与 f. c. c. TiH_{2-x}中的 H 不同，那里的激活能几乎与浓度无关，都是 0.5eV。但有人认为，当接近有限的双氢化物组分时激活能应该增加，因为需要额外的能量去产生氢次点阵的空位。这种 E_a 的增加在 $ZrH_{1.997}$中测到了(Bowman 和 Croft，1984)。因此似乎在稀土双氢化物中氢占有(或通过其扩散)八面体晶位的能力，是浓度增加时 E_a 下降所对应的基本因素。

• p. 317 •

这里乐于指出，Sc，Ti，Y，Zr 和 La 的双氢化物相的 NMR 测量表现出高温下核自旋-晶格弛豫率 R_1 的反常(Barnes，1989)。这种反常表现为 R_1 在高温下(f. c. c. 金属为 750—900K，b. c. c. 金属为 500—750K)有极小值，进而又增加，而不是回到预期的传导电子值，这意味着高温下 H 跳跃率反常的高。在 Sc 或 Lu 的 h. c. p. α 相中没看到质子 R_1 的反常。然而 α 相中测到^{45}Sc 的 R_1 的反常。

另外，在 YH_x(1.8≤x≤1.97)中，用 QENS(Stuhr 等，1989；Barnfa ther 等，1989)和 NMR 脉冲梯度测量(Han 等，1989)直接测量扩散系数表明，D 在反常的范围内遵循 E_a≈0.35eV 的 Arrhenius 行为，即作稳步增长。较低的 E_a 值似乎是由于在高温下增加了八面体晶位占有率。还设想过高温下团簇的形成以及与 NMR 反常相应的高度关联的 H 运动的发生(Cotts，1991)。

用 NMR 技术研究了镧三氢化物中 D 的扩散(Borsa 等，1982)。观测了两种关联时间，并假定是因(i)空位扩散，(ii)沿〈111〉方向的八个非中心八面体晶位间氘的局域跳跃。非中心跳跃的关联时间是空位扩散的 270 倍左右，然而两种弛豫的激活能都约 0.2eV。

再回到固溶体相，也许氢在稀土金属中扩散的最有趣的问题是 Sc 和 Lu 的 h.c.p.α 相中质子在近邻四面体晶位间的快速局域跳跃，第一个证明是对单晶样品所作的 QENS 测量。局域跳跃率极快；Sc 中所有温度下均超过 $10^{10}s^{-1}$，意味着相当自由的跳跃。如图 12-24 所示，跳跃率在 100K 附近有个极小值，然后随温度进一步下降而按近似 T^{-1}关系而增加。因此，此行为看成是质子对传导电子的弱耦合的非绝热效应，如前面曾介绍过的(Anderson 等，1990；Berk 等，1991)。QENS 数据的分析可推断这种很快的局域跳跃是由于质子在相对对称的 T-T 势中的运动，并不与低温下导致近程有序链的成对化相关，因此这种"自由质子"数量随温度降低而降低。

· p. 318 ·

近来的 NMR 研究(Barnes 作了综述，1991)发现，Sc 和 Lu 中的氢存在一低温弛豫，可用与早期 QENS 测量相应的局域 T-T 跳跃来作模型化。然而考虑到 NMR 测量推论出的相当低的、约 10^8s^{-1}的跳跃率，以及激活能有很宽的分布范围，似乎 NMR 弛豫事实上是由包含短程有序的、因此造成高度非对称势分布的慢速运动质子所造成。

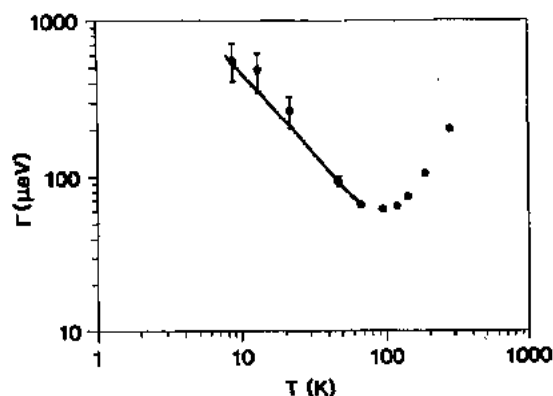


图 12-24 $ScH_{0.16}$的准弹性线宽 Γ 是近邻四面体位间跳跃率的度量。在 100K 有极小值，然后随温度进一步下降而几乎线性增加

近来 Cannelli 等人(1991)通过声测量在 α 相 YH_x中了证明了 H 的隧穿和被氧原子的俘获。当氧存在时，在纯样品的峰以外增加了三个新的弹性能量损失峰。在最低温度下的峰是由氧俘获 H 的隧穿所致，其他峰是 H 在氧原子畸变了的环境下作经典跳跃所产生。有兴趣指出，俘获隧穿系统的主要互作用似乎是通过多声子过程而不是通过传导电子。

氢的振动：由于稀土金属 Y，Sc 和 Lu 的 c/a 比接近于$(8/3)^{1/2}$，即完整六角密堆积的值，因此在四面体晶位的氢对第一近邻金属原子的对称性几乎是立方的(在 Y 中 M-H 局域距离的差别仅为 3%)。如果我们假定氢振动的特征主要是由近邻金属原子的几何所决定，这个晶位的局域振动模近于三重简并在中子谱中给出单一的振动模。

在这个基础上，α 相 YH_x多晶样品的 INS 测量有分得很开的、各在 100 和 136eV 的两个峰，可作为八面体晶位部分占有的证明(Bonnet 等，1982)。然而后来对单晶 $YH(D)_{0.18}$ 的进一步 INS 研究明显说明这两个峰事实上是由高度各向异性的四面体晶位势场中非

简并振动模所造成，在 c 方向比基面要软得多（Anderson 等，1986）。因此 100meV 的峰是 c 方向的振动，而 136meV 相应于基面内的振动，见图 12-25。这一结果表明，振动谱不能仅基于近程力来作说明，像 b. c. c. 过渡金属那样。

· p. 319 ·

c 方向的势明显是非谐性的，就同第二激发态能量与第一激发态能量之比所反映的一样，而振动频率的同位素关系也反映这点。表 12-5（亦可见 Udovic 等，1993）给出 Y、Sc 和 La 的 α 相中 H(D) 的局域模振动数据的对称性。有趣的是，低能 c 轴振动的能量事实上与主金属无关，而基面模的能量则随晶格参数的减少而增加，如预期的一样，近于谐波直至第二激发态。结果 Sc 的各向异性 E_c/E_{ab} 最大，而近邻四面体晶位的间隔最小，可以估计 D 比 H 小些，因为振动幅度小些。

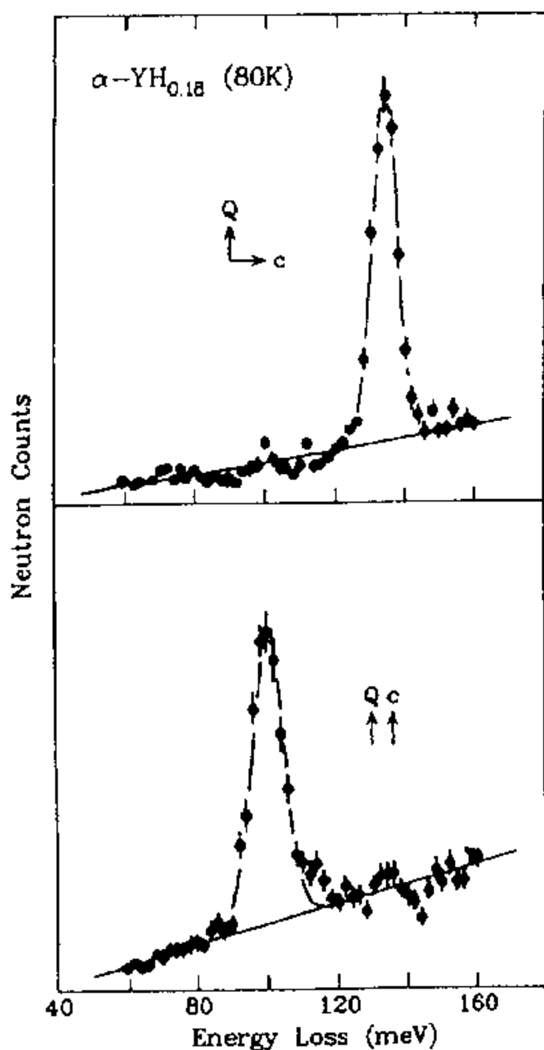


图 12-25 在 80K 对 $YH_{0.18}$ 单晶所测振动谱。上图 Q 垂直于 c 轴，下图为平行于 c 轴

高分辨 INS 测量也表明 c 轴振动模劈裂成几个 meV，而基面内偏振的振动则没有这种劈裂（Anderson 等，1986）。图 12-26 给出 $YH_{0.18}$ 的数据以及同位素稀释 $YD_{0.17}$-$H_{0.019}$ 的结果。此 H 沿 c 轴的振动表现出单一的以 101meV 为中心的窄峰。由于当 H 可以有效地与氘成对化时，氢的振动劈裂就消失，因此看到的峰的劈裂显然是由于 H 对的动力学耦合。在简单情况下，基于一维耦合谐振振荡，H-H 沿 c 轴的互作用可用力常数 $K(d)$ 作模型，其取决于平衡态对的间隔 d。因此 H-H 间隔的分布就导致相应局域 H-H 光学模 $\omega_0+\Delta\omega(d)$ 的分布[此处 $\Delta\omega(d)=\omega_0 K(d)/k$]，主要取决于局域 M-H 互作用的局域氢声学模 ω_0 的劈裂，可由力常数 k 来描述。在同位素稀释情况，每个氢都可以仅与氘产生有效互作用，在 $\omega_0+\Delta\omega(d)/2$ 的能量范围给出单一的峰，如实验所见，$YH_{0.18}$ 所见 4meV 的小劈裂表面 H-H 对互作用相当弱。Bennington 等人（1990）用球谐函数作了充分的分析，表明在 180meV 处 Y 的宽第二激发态也因 H-H 互作用而有 12meV 的劈裂。

在 YH_x 中，局域光学模随 H 浓度的下降而加宽（图 12-27）似乎是由于 H 的近程有序化随浓度下降，使可能的原子对间距的分布范围加宽（Anderson 等，1988）。因此，近来对 Sc 和 Lu 在接近 α/β 相界的成分范围中也看到 c 轴局域模的相似劈裂。而且 Sc 中加宽了的线宽也支持了 Blaschko 等（1989）的结论，即 Sc 中有序 H 链比 Y 或 Lu 中为短。

表 12-5 Y,La 和 Sc 的 α 相中 H(D)局限振动能量的比较。晶格参数值是指纯金属的。注意 E_c^1 和 E_c^2 值是模的中心位置,由 H-H 作用会导致劈裂(见正文)。上标,如 E_c^1 指第 1 或第 2 激发态能级,而下标是指 *c* 方向或 *ab* 面

Normal-mode energies (c-axis)

References		(Basal-plane)						
		a(Å)	c/a	E_c^1(meV)	E_c^2	E_c^2/E_c^1	E_{ab}^1(meV)	E_c/E_{ab}
Anderson et al. (1986)	$YH_{0.18}$	3.6474	1.571	100.1	180	1.80	134.2	0.746
Bennington et al. (1990)	$YH_{0.11}$			100.0	185	1.85	134.4	0.744
Udovic et al. (1993)	$LuH_{0.19}$	3.5031	1.584	102.5	182	1.78	144.0	0.712
Udovic et al. (1992)	$ScH_{0.34}$	3.3090	1.594	103.5	188	1.82	147.5	0.701
Udovic et al. (1990)	$ScH_{0.25}$			102.5	180	1.76	147.5	0.695
Udovic et al. (1990)	$ScH_{0.16}$			102.8	180	1.75	148.3	0.693
Udovic et al. (1990)	$ScH_{0.06}$			101.0			149.7	0.675
Anderson et al. (1986)	$YD_{0.18}$			75.8			96.3	0.79
Udovic et al. (1993)	$LuD_{0.19}$			76.5			102.0	0.75
Udovic et al. (1992)	$ScD_{0.34}$			79.0			106.5	0.74

• p. 320 •

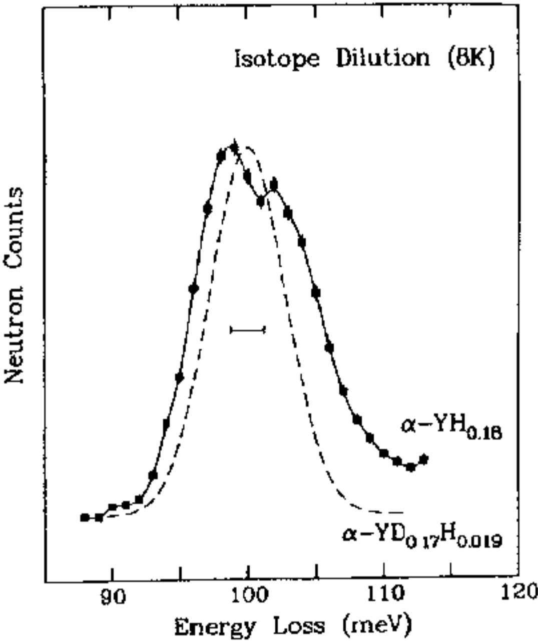


图 12-26 在 $YH_{0.18}$(小方块所示)和 $YD_{0.17}H_{0.019}$(虚线)中氢沿 *c* 轴局域模的比较

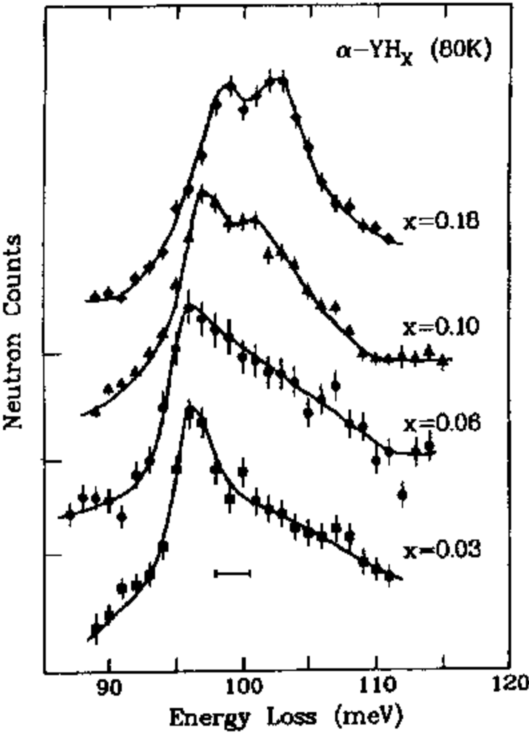


图 12-27 80K 下多晶 α-YH 的振动谱与氢浓度的关系,实线仅供目视参数

对 Y(Rush 等,1966),Ce(Vorderwisch 等,1974),La,Pr 和 Ho(Hunt 和 Ross,1976)的双氢化物和三氢化物作了非相干 INS 研究。$CeD_{2.12}$单晶的声子色散曲线(Vorderwisch 等,1978)表明四面体晶位光学模的色散可用 D-D 张量迫使离出第三近邻。Goldstone 等人(1986)用 INS 技术研究了 Y,La 和 Ce 的近化学计量比的双氢化物中的八面体占有情况。八面体晶位光学模可与四面体晶位明确地分开,因为与四面体晶位不同的是它不表现出色散。结果表明八面体晶位上 H 的浓度从 15 至 200K 都近似为常数,接着随温度上升而下降,与简单点阵气体模型的预计相反。这种行为尚不能很好地解释(Patterson 和 Richards,1988)。

· p. 321 ·

12.4.6 非晶态合金中的氢

近年来对非晶态合金中的氢的性质作了不少研究,因为它们有作为贮氢材料的应用潜力。在 Bambakidis 和 Bowman(1986)的书中对此做了极好的评述。非晶态合金通常是用熔融态快速冷凝($\sim10^4 K/s^{-1}$)的办法来制备的,虽然也可以用冷基底上的蒸发、溅射和电镀来制备。另外,在许多合金的晶态相中引入氢也能得到非晶化的反应(Yeh 等,1983;Aoki 和 Masumoto,1988)。

非晶态合金是亚稳态,当加热到给定的温度 $T_{晶化}$时,就会重结晶,范围常在 200—500℃之间。这就限制了在 $T_{晶化}$以下的激活和氢化过程。

有几种现象可将非晶态合金与对应的晶态相区的相图和热力学性质分开:

- 在 pcT 等温线中没有平台,虽然可以有相当数量的氢溶入其中。因此氢化中应没有塑性形变,这就有兴趣将其用于 H 的存储介质。然而虽不形成氢化物相,却可看到滞后效应,虽然对此尚不太理解。
- 虽然有与晶态相似的体膨胀,但可看到 H-H 互作用引起溶解热的线性下降。
- 低浓度时不遵循 Sieverts 定律。较高 H 浓度下的正的偏离意味着晶位能量的一种分布,当加入氢时就成功地填入了这些能量。

非晶态合金中晶位能量分布的观点为一系列实验的结果所支持。在玻璃态金属氢化物中光学模的非弹性中子散射测量,如 $TiCuH_{0.93}$(Rush 等,1980)和 $Ti_2NiH_{1.5}$(Kai 等,1983)等都表现出宽的、无任何特征的谱,这是由基本上为四面体型的氢的晶位的很大的分布所贡献。进而,用 NMR(Bowman 等,1982)、Gorsky 效应(Berry 和 Pritchet,1981)和电化学扩散(Kirchheim 等,1982)等方法测了非晶态合金中 H 的运动,并用激活能的宽分布作解释。

因此,普遍采用了非晶态合金中存在很宽的晶位能分布的观点。这很容易用无序结构来理解,它给出一种 H 周围的化学环境的范围:由于合成组分有不同的配位数,从而有连续变化的几何构形。

普遍认为 H 遵循 Fermi-Dirac 统计而填充各可能的晶位。按此并假定一高斯型的能量分布,Kirchheim(1982)成功地描述了 $Pd_{1-y}Si_yH_x$合金中用电化学方法测定的化学势和 H 散射系数的浓度关系。近来 Szokefalvi-Nagy 等人(1987)对 $y=0.15$—0.20 的同样系统的实验也用能量的高斯分布来描述,当 $x<0.2$ 的氢浓度时,$\sigma=0.14eV$。在较高浓度下对此模型的偏离也许是由于相斥的 H-H 互作用所致。

·p. 322·

然而近来在 $Pd_{1-y}Si_yH_x$合金的中子散射研究则使晶位能量的高斯分布成了问题。对 $Pd_{80}Si_{20}H_{3.3}$和 $Pd_{85}Si_{15}H_x$(Richter 等,1986;Driesen 等,1989)的准弹性测量表明,H 的扩散机制是以幅度差两个数量级的两类跳跃为特征的。这些结果说明 H 位的分布可以分成两个不同的带,其每一个带各为高斯分布。根据非晶态 $Pd_{85}Si_{15}H_x$的非弹性中子散射测量结果(Rush 等,1989),Driesen 及其合作者将较低能量分布与畸变 Pd_6 八面体晶位相联系,而较高能量分布对应形变的 Pd_3Si 四面体。

有趣的是,对非晶态 $Ni_{24}Zr_{76}H_x$合金的准弹性测量早期也用两种不同扩散过程解释(Suck 等,1985),然而对数据进一步分析后则表明,氢的运动可用激活能范围反常扩散来很好地描述(Schirmacher 等,1990)。反常扩散意味着均方位移随时间的变化是非线性的而不是线性的。

事实上晶位能的分布 $D(E)$可直接从电化学测量得到。$Zr_{50}Ni_{50}$和 $Ti_{65}Ni_{35}$(Jaggy 等,1989)的结果表明,反映不同晶位类型的占有情况的晶位能函数的 $D(E)$曲线具有极大值和极小值,每种都为高斯分布。Harris 等人(1987)以及 Curtin 和 Harris(1988)发展了一种说明这些结果的模型,其中假定了 A_yB_{1-y}合金中 H 原子占有四重配位的晶位。有 5 种是可行的(A_4,A_3B 等),而其占有几率则由二项式定理来给出。而且假定,晶位能主要取决于与 H 有密切关系的周围的金属原子数,畸变加强了能量的展宽。因此,晶位能的分布由对应不同晶位类型的宽峰的数目所构成。

Harris 等人(1987)用这个模型可以给出,在 Zr-Ni 合金中 H 择优占据 Zr_2Ni_2 四面体而在 Ti-Pd 合金中只能占据 Ti_3Pd 四面体。与中子散射实验的非晶态 Zr-Ni 合金不一致,实验为占有 Zr_4 和 Zr_3Ni 型位(Suzuki 等,1984)。

非晶态合金氢化物一般保持致密的形状(没有分解物),缺乏长程序,间隙位的占有情况具有非常不同的配位数,这一事实使得它成为电子性质理论研究和实验研究的最佳候选材料。

然而,真正开展的研究相对不多(Traverse 和 Bernas,1987)。没有团簇计算,也没有非晶态或无序氢化物的电子结构计算。实验上对 $Fe_{24}Zr_{76}H_{160}$的光电子发射谱中看到对应晶态合金带的 6eV 处有宽的氢感生的带(Fries 等,1985)。

·p. 323·

氢化物中 Fe 和 Zr 的实芯能级分别移动 0.3 和 0.8eV,Fe2p 芯能级变得很不对称,表明在 Fermi 能级处增加了 Fe 的态密度。在氢化的 $Ni_{26}Zr_{76}$非晶态合金中也有差不多的结果,Ni 和 Zr 的芯能级分别移动<0.2eV 和 0.7eV(Yu 和 Schlapbach,1988)。

非晶态 $Pd_{35}Zr_{65}$和 $Ni_{33}Zr_{67}$的氢化物的软 X 射线发射研究表明,在 $ZrL_3(sd\rightarrow 2p_{3/2})$谱中有个低能肩,是低于发射边 7eV 处 Zr-H 成键态的结果;在这些氢化物中没见到对 Pd 和 Ni 的 L_3 谱的影响(Tanaka 等,1982)。

总之,很显然,非晶态合金中 H 位具有宽的晶位能分布,这一分布对电子结构有一点影响(以$\geq$1eV 能量分辨率作探测)。似乎合逻辑的是这种分布应表现有极大,反映可能被占据不同的晶位态。因此虽然晶位能的高斯分布似乎太过简化,但仍能很好地近似描述化学势和长程扩散的宏观性质。分布函数的精细结构仅能用微观探测法去证实。

12.4.7 在多层结构和超点阵中的氢

在常规金属中氢的吸收将引起主金属点阵的膨胀，产生弹性传递的长程 H-H 吸引互作用。具有不同的氢亲和力的两种或多种元素组成的周期多层膜将对氢-氢和氢-金属互作用进行调制而显出新奇的性能。

氢在二元多层膜 Nb/Ta（Miceli 和 Zabal，1989），Mg/Pd（Rydén 等，1989），Mo/V（Hjörvarsson 等，1991）和 Fe/Ti（Rydén 等，1991）的溶解性均已作过研究。Mo/V 是在（100）取向 MgO 基底上生长的超晶格。用 $^{1}H(^{14}N,\alpha,\gamma)^{12}C$ 反应测量了其氢浓度的图像。发现了氢溶解度的增强和下降伴随有氢感生的形变调制，随多层膜周期性而变化。调制的溶解似乎与电荷转移有关。

12.4.8 高 T_c 氧化物超导体中的氢

对这类新材料，H 的吸收具有两类影响：

a）作为传统金属-氢系统，在 $La_{2-y}Sr_yCuO_4$，$EuBa_2Cu_3O_{6+y}$ 和 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 中 H 吸入空缺的间隙位中。$EuBa_2Cu_3O_7H_x$ 在非常低的压力下就有吸收，如 400K 到 450K 之间时 $p_{H_2}\approx10^{-2}$bar 即可（Daou 等，1989）。H 浓度可很容易达到 $x\approx1$，即使较高的 x 值，比如 $x=3$ 也能得到。实际上对确切的相图性质和结合能尚未能很了解。

b）氧化物相的化学还原导致氧浓度的变化。对 $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_{2.2}Ca_{1.9}O_y$ 化合物，$T\approx$ 470－500K 时可吸收少量的 H，但在 $T\approx800$K 时以水蒸气的形式而脱氧；中子衍射表明氧的排除并不均匀（Donnely 等，1991）。$Ti_2Ba_2CuO_8$ 在 H_2-Ar 混合气流下 560K 退火时也有类似效应（Maignan 等，1990），也以形成水蒸气的方式导致氧浓度的下降。

• p. 324 •

$Eu(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_{6+y}H_x$ 的晶体结构：这种化合物的化学结构是非常各向异性的；对 $x=0$ 有两个 CuO_2 面（每个单胞）各以 a，b 点阵参数为表征；沿垂直于这些面的 c 方向，有 Ba 和 Cu(1) O 面。在这个面沿 b 链方向的 Cu 原子间有氧的 y 吸收，它引起了 $y\geqslant0.4$ 时的四方-斜方转变。对 $y=1$ 且通过增加 H 浓度 x，点阵参数 a 比 b 和 c 参数增加更大，当 $x>0.5$ 时得到正交-四方转变（与氧浓度 y 相比）（Fuji 等，1988；Daou 等，1991）。这说明很大部分的 H 是进入 Cu(1)-O 键平面沿 a 轴空缺的氧晶位上。谱测量也指出（Reilly 等，1987），H 基本上占有 Cu 配位的空的晶位。另一有趣的结果是 $EuBa_2Cu_3O_7$ 的点阵参数 a 和 b 的大热膨胀系数会因吸氢而大为下降。

H 的扩散：NMR 的自旋晶格弛豫时间 T_1 的测量表明，在 260K 有 T_1 的极小，这与 H 在 Cu(1)-O 面中氧空位之间的扩散有关，对 $x=0.18$ 其激活能为 $E_a=0.29$eV（Morimoto 等，1989）。但对 $x=0.63$，另一种 $E_a=0.25$ 的扩散模式存在于较低温度 $T\approx170$K 处，这也许相应于 Eu(Y,Gd)面的间隙位中的扩散，这个面在每个单胞的两个 CuO_2 面之间。

电子结构和超导性：这些化合物的电子结构可用正、负离子电荷间的相等性来分析。

• 对 $La_{2-y}Sr_yCuO_4$，可写成 $La^{3+}_{2-y}Sr^{2+}_yO^{2-}_{4-y}O^{-}_y$，导带与 $3d^9Cu^{2+}$ 态无关，因为与 Hubbard-

Mott 模型有关的强库仑作用使这些电子形成填满了的能带，但与 O^- 能带有关（虽然 O^- 是绝缘的）。对 $y=0$，La_2CuO_4 是具有 Cu^{2+} 磁矩反铁磁转变 T_N 的绝缘体。通过增加 y（图 12-28），$T_N(y)$ 在 $y\approx0.03$ 处消失，当 $y\geqslant0.07$ 时出现超导性 $T_c(y)$：增加到 $y\approx0.15$，又在 $y\approx0.25$ 处下降至零。在 $La_{2-y}Sr_yCuO_4H_x$ 中，当 $y<0.15$ 时的氢吸收导致 $T_c(y,x)$ 的增加（Ekino 等，1990），当 $y<0.15$ 时则导致 $T_c(y,x)$ 的下降。这可用以下的方法说明：y 的增加产生 O^- 传导空穴，而 $H=H^++e^-$ 起着电子给体的作用，因此 O^- 空穴浓度从 y 减到 $y-x$。

图 12-28　高温超导体 $La_{2-y}Sr_yCuO_4H_x$ 的临界温度 T_c 随 La 被 Sr 的替代以及氢浓度 x 而变化。当 $y<0.15$ 时 T_c 随 x 下降，而 $y>0.15$ 时则相反；这两种影响都与 H 感生的 O^- 空穴的减少有关（Takabatake 等，1989）

- 对 123 化合物 $YBa_2Cu_3O_{6+y}=Y^{3+}Ba_2^{2-}Cu_{2+y}^{2+}Cu_{1-y}^{+}O_6^{2-}O_y^-$ 传导 O^- 空穴的密度与 Cu(1) 链平面过量氧浓度 y 有关。$y\leqslant0.4$ 时有 Cu^{2+} 反铁磁性，而超过 $y\approx0.4$ 时出现超导 $T_c(y)$，直至增加到 $y=1$。氢的浓度仅以 $T_c(y,x)$ 略下降，但 $x>2$ 时就完全消失。这个 H 也破坏了 O^- 空穴的更复杂的情况，可与对应低 x 值和高 x 值两个相区的存在有关。
- 铋系化合物 T_c 随氧浓度而有极大值，而对氢浓度关系有个相反的极大值（Takabatake 等，1989）（图 12-29）。

• p. 325 •

所有这些结果都表明 H 使 O^- 浓度下降，从而影响这些化合物的电导性和超导性，但还有另一些证明：

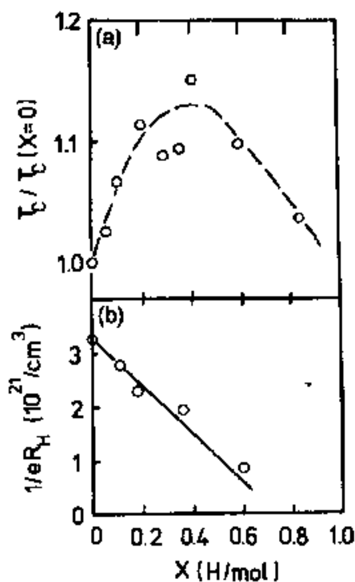


图 12-29　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-y}H_x$ 化合物的 Hall 效应测出的超导 T_c（上图）以及 O^- 载体浓度（下图）与氢浓度 x 的关系

- Bi 系化合物的 Hall 效应随 x 的关系表明它使 O 空穴载体浓度下降（Takabatake 等，1989）（图 12-29）。
- 芯能级谱也表明 O^- 空穴部分因 H 而破坏，形成 O^{2-}，即 $O^-+H=O^{2-}+H^+$（Burger 等，1989a，b）。
- x 的增加改变了 $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ 中 Y^{89} 的 NMR 共振偏移；这些调制作用与 y 浓度下降的结果完全相似（Goren 等，1989，1990）。
- 对 $YBaCu_3O_7H_x$ 的 H 的 NMR 也表明，围绕 H 原子有局域的 Cu^{2-} 反铁磁性（AF）的恢复，实际上都知道，这种 AF 是被 O^- 空穴破坏了的，因此 O^- 空穴的减少就使它重新恢复（Burger 等，1989a，b；Goren 等，1990）。即使对绝缘体 La_2CuO_4，也因 H 的吸收而使 T_N 大为增加。

所有这些结果明显表明，H 改变了与 O^- 空穴有关的电子结构，也可以是与氧的化学反应，但目前并非所有问题全解决了。

12.5 致　谢

我们非常感谢研究基金的支持，即瑞士国家能源基金(NEFF)和法国格林诺布尔的 Laue-Langevin 研究所对本工作的大量支持，以及和我的同事们、合作者们的许多启发性的讨论。

12.6 参考文献

Alefeld, G. (1972), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76*, 746.

Alefeld, G., Völkl, J. (Eds) (1978), *Hydrogen in Metals I, II*; Topics in Appl. Phys. Vols. 28, 29. Berlin: Springer.

Anderson, I.S., Ross, D.K., Carlile, C.J. (1978a), *Neutron Inelastic Scattering*, Vol. II. Vienna: IAEA, p. 421.

Anderson, I.S., Carlile, C.J., Ross, D.K. (1978b), *J. Phys. C 11*, L381.

Anderson, I.S., Ross, D.K., Carlile, C.J. (1978c), *Phys. Lett. A 68*, 249.

Anderson, I.S., Rush, J.J., Udovic, T., Rowe, T.M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2822.

Anderson, I.S., Berk, N.F., Rush, J.J., Udovic, T.J. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 4358.

Anderson, I.S., Ross, D.K., Bonnet, J.E. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 5923.

Anderson, I.S., Berk, N.F., Rush, J.J., Udovic, T.J., Barnes, R.G., Magerl, A., Richter, D. (1990), *Phys. Rev. Lett. 65*, 12.

André, G., Blaschko, O., Schwarz, W., Daou, J.N., Vajda, P. (1992), *Phys. Rev. B46*, 8644 and references therein.

Aoki, K. , Masumoto, T. (1988), *Sci. Rep. RITU A34*, 79.

Arons, R.R. (1982), *Landolt-Börnstein*, Group III, Vol. 12 c. Berlin: Springer, p. 372.

Arons, R.R. (1991), *Landolt-Börnstein*, Vol. 19 d1, Berlin: Springer p. 280.

Arons, R.R., Cable, J.N., Nicklow, R.M. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3423.

Astaldi, C., Bianco, A., Modesti, S., Tosatti E. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 90.

Baker, C., Birnbaum, H.K. (1973), *Acta Metall. 21*, 865.

Bakker, H., Feenstra, R., Griessen R. (1982), in: *Electronic Structure of Hydrogen in Metals*: Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds). New York: Plenum Press.

Bambakidis, G., Bowman, R.C. (1986), *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids*; NATO ASI Series B136. New York: Plenum Press.

Baranowski, B. (1978), in: *Hydrogen in Metals* Vol. II: Alefeld, G., Völkl, J. (Eds); Topics in Appl. Phys. 29. Berlin: Springer

Barbee T.W., Garcia A., Cohen M.L. (1989), *Nature 340*, 369 and references therein

Barnes, R.G. (1988), "Hydrogen Storage Materials", *Mat. Sci. Forum 31*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech.

Barnes, R.G. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 841.

Barnes, R.G. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 509.

Barnfather, K.J., Seymour, E.F.W., Styles, G.A., Dianoux, A.J., Barnes, R.G., Torgeson, D.R. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 935.

Bennington, S.M., Ross, D.K., Berlan, M.J., Taylor, A.D., Bowder, Z.A., Osborn, R. (1990), *Phys. Lett. A 151*, 325.

Berk, N.F., Rush, J.J., Udovic, T.J., Anderson, I.S. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 496.

Berry, B.S., and Pritchet, W.C. (1981), *Phys. Rev. B 24*, 2299.

Blaschko, O. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 237.

Blaschko, O., Plechiatsching, J., Vajda, P., Burger, J.-P., Daou, J.N. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 5344.

Bond, R., Ross, D.K. (1982), *J. Phys. F 12*, 597.

Bonnet, J.E., Wilson, S.K.P., Ross, D.K. (1982), in: *Electronic Structure of Hydrogen in Metals*. Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds.). New-York: Plenum Press.

Borsa, F., Barnes, R.G., Beaudry, B.J., Torgeson, D.R. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 1471.

Bowman Jr, R.C. (1988), in: *Hydrogen Storage Materials*: Barnes R.G., (Ed.). Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech, p. 197.

Bowman Jr., R.C. Maeland A.J., Rhim W.-K. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 6362.

Bowman, R.G., Croft, B.D. (1984), *J. Phys. C: Solid State Physics 17*, L477.

Brower R. C. , Griessen R. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 1760.

Burger, J.-P (1984), *J. Less-Common Met. 101*, 53.

Burger, J.-P., Daou, J.N., Vajda P. (1984), *J. Less-Common Met. 103*, 381.

Burger, J.-P., Daou, J.N., Lucasson, A., Lucasson, P., Vajda P. (1985), *Z. Phys. Chem. 143*, 111.

Burger, J.-P., Vajda, P., Daou, J.N., Chouteau, G. (1986), *J. Phys. F: Met. Phys. 16*, 1275.

Burger, J.-P., Schlapbach L., Vedel I., Maier U. (1989a), *Z. Phys. Chem. NF 163*, 569.

Burger, J.P., Daou, J.N., Le Dhang, K., Flank, A.M., Lagarde, P., Nicolas, M. Renard, J.P., Vajda, P. Veillet, P. (1989b), *Solid State Commun. 72*, 705.

Burger, J.-P., Daou, J.N., Vajda, P. (1990), *Z. Phys. B: Cond. Matter 80*, 233.

Buschow, K.H.J. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6: *Hydrogen Absorption in Intermetallic Compounds*: Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L., (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–111.

Buschow, K.H.J., Bouten, P.C.P., Miedema, A.R. (1982), *Rep. Prog. Phys. 45*, 937.

Bustard, L.D., Cotts R.M., Seymour E.F.W. (1980), *Phys. Rev. B 22*, 12.

Cannelli, G., Cantelli, R., Cordoro, F., Trequattrini, F., Anderson, I.S., Rush, J.J. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 2682.

Carlile, C.J., Ross, D.K. (1974), *Solid State Commun. 15*, 1923.

Christman, K.R. (1988), *Surf. Sci. Rep. 9*, 1.

Condor, K., Longmei Wang, Boroch, E., Kaldis, E., Schefer, J. (1991), *Europ. J. Solid. State Inorg. Chem. 28*, 487.

Cook, J.C., Richter, D., Hempelmann, R., Ross, D.K., Züchner, H. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 585.

Cotts, R.M. (1978), in: *Hydrogen in Metals* Vol I: Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.); Topics in Appl. Phys. 28. Berlin: Springer, p. 227.

Cotts, R.M. (1983), *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*: Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds.). New York: Plenum Press.

Cotts, R.M. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 467.

Cox, D.M., Trevor, D.J., Whetten, R.L., Kaldor, A. (1988), *J. Phys. Chem. 92*, 421.

Curtin, W.A., Harris, J.H. (1988), *Mater. Sci. Eng. 99*, 463.

Daou, J.N., Vajda, P., Burger, J.P., Lucasson, A. (1986), *Phys. Status Solidi A 98*, 183.

Daou, J.N., Vajda, P., Burger, J.-P., Shaltiel, D. (1988), *Europhys. Lett. 6*, 647.

Daou, J.N., Nicolas, M., Burger, J.P., Vajda, P. (1989), J. *Less-Common Met. 151*, 183.

Daou, J.N., Burger, J.P., Vajda, P. (1991), *J. Less-Common Met.172–174*, 425.

Daw, M., Baskes, M. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 6443.

Donnely, K., Fawler, J.F., Coey, J.M.D., Fruchart, D., Miraglia, S., Soubeyroux, J.L. (1991), *Physica C 172*, 207.

Dosch, H., Peisl, J. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1385.

Driesen G., Hempelmann R., Richter, D. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 163*, 417.

Ekino, T., Matsukuma, K., Takabatake, T., Fujii, H. (1990), *Physica B 165–166*, 1529.

Ellis, P., Satterthwaite, C.B., Müller, M.H., Brun, T.O. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 456.

Elsässer, G., Ho, K.M., Chan, C.T., Fähnle, M. (1992), *J. Phys.: Cond. Matter 4*, 5207.

Emin, D., Baskes, M.I., Wilson, W.D. (1979), *Phys. Rev. Lett. 42*, 791.

Esayed, A. Y., Northwood, D. O. (1992), *Int. J. Hydrogen Energy 17*, 41.

Fetcenko, M.A., Venkatesan, S., Hong, K.C., Reichmann, B. (1989), *Power Sources 12*, 411.

Flanagan, T.B., Clewley, J.D. (1982), *J. Less. Common Met. 83*, 127.

Flanagan, T.B., Oates, W.A. (1991), *Annu. Rev. Mater. Sci. 21*, 269

Flanagan, T.B., Lynch, J.F., Clewley, J.D., Purkovitch B. (1976), *J. Less-Common Met. 49*, 13.

Flynn, C.P., Stoneham, A.M. (1970), *Phys. Rev. B 1*, 3966.

Fries, S.M., Wagener, H.-G., Campell, S.J., Gonser, U., Blaes, N., Steiner, P. (1985), *J. Phys. F 15*, 1179.

Fromm, E. (1986), *Z. Phys. Chem. NF 147*, 61 and references therein.

Fujii, H., Kawanaka, H., Ye, W., Orimo, S., Fukuba, H. (1988), *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L525.

Fujimori, A., Tsuda, N. (1981), *J. Phys. C 14*, 1427.

Fukai, Y. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 8.

Fukai Y., (1993), *The Metal Hydrogen System*; Springer Series in Materials Science 21. Berlin: Springer.

Gillispie, C. C. (Ed.) (1980), *Dictionary of Scientific Biography*. New York: Ch. Scribners Sons.

Goldstone, J.A., Eckert, J. Richards, P.M., Vertasui, E. (1986), *Physica B 136*, 183.

Goren, S.D., Korn, C., Volterra, V., Riesemeier, H., Rössler, E., Schaefer, M., Vieth, H.M., Lüders, K. (1989), *Solid State Commun. 70*, 279.

Goren, S.D., Korn, C., Volterra, V., Riesemeier, H., Rössler, E., Schaefer, M., Vieth, H.M., Lüders, K. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 7949.

Grabert, H., Wipf, H. (1990), "Festkörperprobleme", *Adv. Solid State Phys. 30*, 1.

Gupta, M. (1981), *Metal Hydrides*: Bambakidis, G. (Ed.).; *NATO ASI Series, Vol. 76*. New York: Plenum, p. 255; Gupta, M., Burger, J.P. (1980), *J. Phys. F 10*, 2649.

Gupta, M., Burger, J.P. (1980), *Phys. Rev. B 22*. 6074.

Gupta, M., Schlapbach, L. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds* Vol. II, Schlapbach, L. (Ed.). Topics in Applied Physics 63. Berlin: Springer. Chap. 5.

Hammond, C. (1992), *Introduction to Crystallography*. Oxford: Oxford Publication.

Han, J.W., Chang, C.-J., Torgeson, D.R., Seymour, E.F.W., Barnes, R.G. (1987), *Phys. Rev. B 86*, 615.

Han, J.W., Lichty, L.R., Torgeson, D.R., Seymour, E.F.W., Barnes, R.G., Billeter, J.L., Cotts, R.M. (1989), *Phys. Rev. B 40*, 9025.

Harris, I.R. (1987), *J. Less-Common Met. 131*, 245.

Harris, J.H., Curtin, W.A., Tenhover, M.A. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 5784.

Hartmann, O., Karlsson, E., Norlin, L.O., Niinikoski, T.O., Kehr, K.W., Richter, D., Welter, J.-M., Yaouanc, Y, Le Herecy, J. (1980), *Phys. Rev. Lett. 44*, 337.

Heckman, R.C. (1968), *J. Chem. Phys. 48*, 5281.

Hemley, R.J., Mao, H.K. (1990), *Science 249*, 391.

Hemmes, H., Dressen, A., Conessen, R. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 4110.

Hempelmann, R., Richter, D., Stritzker, B. (1982), *J. Phys. F 12*, 79.

Hempelmann, R., Richter, D., Price, D.L. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1016.

Hempelmann, R., Richter, D., Faux, D.A., Ross, D.K. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 20*, 1441.

Hempelmann, R., Richter, R., Springer, T. (1990), *Ann. Chim. Fr. 15*, 53.

Hempelmann, R., Richter D., Rush J.J. and Rowe J.M. (1991). *J. Less-Common Met. 172–174*, 281.

Heuser, B.J., King, J.S., Summerfield, G.C, Boué, F., Epperson, J.E. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 2815.

Hjörvarsson, B., Ryden, J., Karlsson E., Birch, J., Sundgren, J.-E. (1991), *Phys. Rev. B 43*, 6440.

Ho, N.S., Manchester, F.D. (1969), *J. Chem. Phys. 51*, 5937.

Ho, K.M., Tad, H.J., Zhu, X.Y (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1586.

Holstein, T. (1959), *Ann. Phys. 8*, 343.

Horn-Chandesris, D. (1983), Thèse d'Etat, Université Paris-Sud Orsay, unpublished, No. 2708.

Horner, H., Wagner, H. (1974), *J. Phys. C 7*, 3305.

Hunt, D.G., Ross, D.K. (1976), *J. Less-Common Met.*

49, 169.
Ikeda, S., Watanabe, N. (1987), *J. Phys. Soc. Jpn. 56*, 565.
Ikeda, S., Watanabe, N., Kai, K. (1983), *Physica 120B*, 131.
Ikeda, S., Furusaka, M., Fukunaga, T., Taylor, A.D. (1990), *J. Phys. Cond. Matter. 2*, 4675.
Jacobs, J.K., Brown, C.R., Pavlov, V.S., Mandeste, F.D. (1976), *J. Phys. F 6*, 2219.
Jaggy F., Kieninger W. and Kirchheim R. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 163*, 431.
Jamieson, H.C., Weatherby, G.G, Manchester, F.D. (1976), *J. Less-Common Met. 50*, 85.
Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds.). (1983), *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*. New York: Plenum Press, p. 451.
Jerosh, M., Lu, L.-T., Torgeson, D.R., Peterson, D.T., Barnes, R.G., Richaros, P.M. (1985), *Z. Naturforsch. 40a*, 22.
Jobic, H., Renouprez, A. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 311.
Kai, K., Ikeda S., Fukunaga T., Watanabe, N., Suzuki, K. (1983), *Physica B 120*, 342.
Kehr, K.W., Richter, D., Welter, J.-M., Hartmann, O., Karlsson, E., Norlin, L.O., Niinikoski, T.O., Yaouanc, A. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 567.
Khoda-Bakhsh, R., Ross, D.K. (1982), *J. Phys. F 12*, 15
Kirchheim, R. (1982), *Acta Metall. 30*, 1069.
Kirchheim, R., Sommer, F., Schluckebier, G. (1982), *Acta Metall. 30*, 1059.
Klavins, P., Shelton, R.N., Barnes, R.G., Beaudy, B.T. (1984), *Phys. Rev. B 29*, 5349.
Kleiner, J.E., Sevilla, E.H., Cotts, R.M. (1986), *Phys. Rev. B 33*, 6662.
Kleinwächter, J., Bogdanovic, B., Spliethoff, H., Ritter, A. (1988), *Proc. 4th Int. Symp. R+D Appl. of Solar Thermal Technology, Santa Fe*. Lörach, Germany: Bomin Solar.
Kondo, J. (1984), *Physica B 125*, 279; *Physica B 126*, 377.
Kondo, J. (1986), *Physica B + C 141*, 305.
Lacher, J.R. (1937), *Proc. Roy. Soc. Ser. A 161*, 37.
Lässer, R., Powell, G.L. (1986), *Phys. Rev. B 34*, 578.
Lewis, F.A.(1967), *The Palladium Hydrogen System*. London: Academic Press.
Lewis, F.A. (1982), *Plat. Mat. Rev. 26*, 20, 70, 121.
Li, Y., Wåhnström, G. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 3444.
Libowitz, G.G., Pack, J.G. (1967), *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl., 129.
Libowitz, G.G., Maeland, A.J. (1979), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 3: Gschneidner, Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 299.
Libowitz, G.G., Maeland, A.J. (1988), *Hydrogen Storage Materials, Materials Science Forum* Vol. 31: Barnes, R.G. (Ed.). Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech, p. 177.
Libowitz, G.G., Pack, J.G., Bonni, W.P. (1972), *Phys. Rev. B 6*, 4540.
Lichty, L., Schoenberger, R.J., Torgeson, D.R., Barnes, R.G. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 31.
Lichty, L., Han, J.-W., Ibanez-Meier, R., Torgeson, D.R., Barnes, R.G., Seymour, E.F.W., Sholl, C.A. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 2012.
Lin, T.S., Gomer, R. (1991), *Surf. Sci. 225*, 41.
Lottner, V., Heim, A., Springer, T. (1979a), *Z. Phys. B 32*, 157.
Lottner, V., Haus, J.W., Heim, A., Kehr, K.W. (1979b), *J. Phys. Chem. Solids 40*, 557
McKergow M.W., Gilberd P.W., Picton D.J., Ross D.K., Fratzel P., Blaschko O., Anderson I.S. and Hagen M., (1986) *Z. Phys. Chem. NF 146*, 5159.
MacLachlan, D.S., Burger, J.-P. (1988), *Solid State Commun. 65*, 159.
Magerl, A., Rush, J.J., Rowe, J.M., Richter, D., Wipf, H. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 927.
Maignan, A., Marfin, C., Hure, M., Provost, J., Hervieu, M. Michel C., Raveau, B. (1990), *Physica C 170*, 350.
Mao, H.K., Hemley, R.J. (1992), *American Scientist 80*, 234.
Meli, F., Züttel, A., Schlapbach, L. (1992), *J. Alloys Compd. 190*, 17.
Methfessel, M., Kübler, J. (1982), *J. Phys. F 12*, 141
Miceli, P.F., Zabel, H. (1989), *Z. Phys. B 74*, 457.
Miller, R.J., Satterthwaite, C.B. (1975), *Phys. Rev. Lett. 43*, 144.
Min, B.J., Ho, K.M. (1992), *Phys. Rev. B 45*, 12806.
Mintz M.H. (1991) *J. Alloys Compounds 176*, 77.
Misemer, D.K., Harmon, B.N. (1982), *Phys. Rev. B 26*, 5634.
Morimoto, K., Ye, W., Orimo, S., Takabatake, P., Fujii, H., Hihara, T. (1989), *Solid State Commun. 71*, 291.
Morkel, C., Wipf, H., Neumaier, K. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40*, 947.
Müller, W.M., Blackledge, J.P., Libowitz G (1968), *Metal Hydrides*. New York: Academic Press.
Nace, D.M., Aston, J.G. (1957), *J. Am. Chem. Soc. 79*, 3623.
Nelson, J. G., Murray, G. T. (1984), *Metall. Trans. 15A*, 597.
Netzer, F.P., Matthew, J.A. (1986), *Rep. Prog. Phys. 49*, 621.
Neumaier, K., Steinbinder, O., Wipf, H., Hank, H., Kearley, G. (1989), *Z. Phys. B 76*, 359.
Nicol, J.M., Rush, J.J., Kelley, R.D. (1987) *Phys. Rev. B 36*, 9315
Nicol, J.M., Udovic, T.J., Rush, J.J., Kelley, R.D. (1988), *Langmuir 4*, 294.
Nicolas, M., Dumoulin, L., Burger, J.-P. (1986), *J. Appl. Phys. 60*, 3125.
Nørskov, J.K., Besenbacher, F. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 475
Oelhafen, P. Lapka, R., Gubler, U., Krieg, J., DasGupta, A., Güntherodt, H.J., Mizoguchi, T., Hague, C. Kübler, J., Nagel, S.R. (1982), in: *Rapidly Quenched Metals* Vol. IV, Masumoto, T., Suzuki, L. (Eds.). Japan: Institute of Metals, p. 1259.

Papaconstantopoulos, D.A. (1981), *Metal Hydrides*: Bambakidis, G., (Ed.).; *NATO ASI Series Vol. 76* New York: Plenum, p. 215.
Patterson, J.D., Richards, P.M (1988), *J. Less-Common Met. 138*, 281.
Peisl, H. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.); *Topics in Appl. Phys. 28*, Berlin: Springer, p. 53.
Peterman, D.J, Misemer, D.K, Weaver, J.H., Peterson, D.T. (1983), *Phys. Rev. B27*, 799.
Pfeiffer, G., Wipf, H. (1976), *J. Phys. F* 6, 167.
Press, M.R.. Rao, B.K., Jena, P. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 2380.
Puska, M.J., Nieminen, R.M., Manninen, M., Chakraborty, B., Holloway, S., Norskow, J.K. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 1081.
Reilly, J.J., Sandrock, G.D. (1980), *Scientific American 242*, 118
Reilly, J.J., Suenaga, M., Johnson, J.R., Thompson, P., Modenbought, A.R. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 5694.
Richter, D. (1983), *Springer Tracts in Modern Physics* Vol. 101, Höhler, C. (Ed.). Berlin: Springer, p. 85.
Richter, D., Driesen, G., Hempelmann, R., Anderson, I.S. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 731.
Richter, D., Mahling-Ennaoui, S., Hempelmann, R. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 907.
Ron, M., Josephy, Y. (1989), *Z. Phys. Chemie neue Folge 164*, 1475.
Ross, D.K., McKeryow, M.W., Wertchell, D.G., Kjems, J.K. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 169, and references therein.
Rowe, J.M., Rush, J.T., de Graaf, L.A., Ferguson, G.A. (1972), *Phys. Rev. Lett. 29*, 1250.
Rowe, J.M., Rush, J.J., Smith, H.G., Mostoller, M., Flotow, H.E., (1974), *Phys. Rev. Lett. 33*, 1297.
Rowe, J.M., Rush, J.J., Schriber, J.E., Mintz, J.M. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 2955.
Rush, J.J., Holow, H.K., Connor, D.W., Thaper, C.L. (1966), *J. Chem. Phys. 45*, 3817.
Rush, J.J., Rowe, J.M., Maeland A.J. (1980), *J. Phys. F 10*, 1283.
Rush, J.J., Rowe, J.M., Richter, D. (1984), *Z. Phys. B 55*, 286.
Rush, J.J., Udovic, T.J., Hempelmann, R., Richter, D., Driesen G. (1989), *J. Phys. C 1*, 1061.
Rydén, J., Hjörvarsson, B., Ericsson, T., Karlsson, E., Krozer, A., Kasemo, B. (1989), *J. Less-Common Met. 172–174*, 784.
Rydén, J., Hjörvarsson, B., Ericsson, T., Karlsson, E., Chamberod, A., Rodmacq, B. (1991), *J. Less-Common Met. 152*, 295.
Sakai, T., Yuasa, A., Miyamura, H., Kuriyama, N., Kato, K., Ishikawa, H. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1194.
Salomons, E., Griessen, R., De Groot, D.G., Magerl, A. (1988), *Europhys. Lett. 5*, 449.
Sandrock, G.D., Suda, S., Schlapbach, L. (1992), *Hydrogen in Intermetallic Compounds* Vol. II, Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, Chap. 5.
Schefer, J., Udovic, T.J. (1992), private communication
Schenk, A. (1985), *Muon Spin Rotation Spectroscopy*. Bristol: Hilger.
Schirber, J.E., Mintz, J.M., Wall W. (1984) *Solid State Commun. 52*, 837.
Schirmacher, W., Prem, M., Suck, J.B., Heidemann, A. (1990), *Europhys. Lett. 13*, 523.
Schlapbach, L. (Ed.). (1988, 1992), *Hydrogen in Intermetallic Compounds* Vol. I, II; Topics in Appl. Phys. 63, 67. Berlin: Springer.
Schlapbach, L., Burger, J.-P. (1982), *J. Phys. Lett. 43*, L273.
Schlapbach, L., Seiler, A., Stucki, F. Siegmann, H.C. (1980), *J Less-Common Met. 73*, 145.
Schlapbach, L., Osterwalder, J., Siegmann, H.C. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 291.
Schlapbach, L., Burger, J.-P., Thiry, P. Bonnet, J., Petroff, Y. (1986). *Phys. Rev. Lett. 57*, 2219.
Schober, T., Wenzl, H. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I: Alefeld, G., Völkl, J. (Eds).; *Topics in Appl. Phys. 29*. Berlin: Springer.
Sellers, G.J., Anderson, A.C., Birnbaum, H.K. (1974), *Phys. Rev. B 10*, 2771.
Sevilla, E.H., Cotts, R.M. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 223.
Sevilla, E.H., Cotts, R.M. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 6813.
Shinar, J., Dehner, B., Beaudry, B.J., Peterson, D.T. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 2066.
Shinar, J., Dehner, B., Barnes, R.G., Beaudry, B.J. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 563.
Springer, T. (1977), in: *Topics in Current Physics*, Vol. 3: Diffusion and Rotational Motions: Lovesey, S., Springer T. (Eds.).
Springer, T. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.).; *Topics in Appl. Phys. 28*, Berlin: Springer, p. 75.
Springer, T. (1979), *Z. Phys. Chem. NF 115*, 141.
Springer, T., Richter, D. (1987), in: *Methods of Experimental Physics*, Vol. 23B: Price, D., Skold, K., (Eds.). New York: Academic Press.
Steinbinder, D., Wipf, H., Magerl, A., Richter, D., Dianoux, A.J.. Neumaier, K. (1988), *Europhys. Lett. 6*, 535.
Steinbinder, D., Wipf, H., Dianoux, A.J., Magerl, A., Neumaier, K., Richter, D., Hempelmann, R. (1991), *Europhys. Lett. 16*, 211.
Stritzker, B. (1983), in: *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*: Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds.). New York: Plenum, p. 309
Stritzker, B., Buckel, W. (1972), *Z. Phys. 257*, 1.
Stritzker, B., Wahl H. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. II, Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.).; Topics in Appl. Phys. 29, Berlin: Springer.
Stuhr, U., Schlereth, M., Steinbinder, D., Wipf, H., Frick, B., Magerl, A. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 929.
Stuhr, U., Wipf, H., Frick, B. (1991), *J. Less-Common*

Met. 172–174, 678.
Suck, J.B., Rudin, H., Künzi, H.U., Heidenmann, A. (1985), in *Rapidly Quenched Metals*, Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, p. 1545.
Suzuki, K., Hayashi, N., Tomizaka, J., Fukunaga, T., Kai K., Watanabe, N. (1984), *J. Non-Cryst. Solids 61/62*, 637.
Switendick, A.C. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.).; *Topics in Appl. Phys. 28*, Berlin: Springer.
Switendick, A.C. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 249
Szokefalvi-Nagy, A., Filipek, S., Kirchheim, R. (1987), *J. Phys. Chem. Solids 48*, 613.
Takabatake, T., Ye, W., Orimo, S., Tamegai, T., Fujii, H. (1989), *Physica C 162*, 65.
Tanaka, K., Higatani, M., Kai, K., Suzuki, K. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 317.
Teichler, H., Seeger, A. (1981), *Phys. Lett. A 82*, 2.
Torgeson, D.R., Han, J.-W., Chang, C.-T., Lichty, L.R., Barnes, R.G., Seymour, E.F.W., West, G.W. (1989), *Z. Phys. Chem. NF 164*, 853.
Traverse, A., Bernas, H. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 1.
Traverse, A., Kachnowski, T., Thomé, L., Bernas, H. (1986), *Phys. Rev. B 22*, 4355.
Udovic, T.J., Rush, J.J., Anderson, I.S., Barnes, R.G. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 3460.
Udovic, T.J., Rush, J.J., Berk, N.F., Anderson, I.S (1992), *Phys. Rev. B 45*, 12573.
Udovic, T.J., Rush, J.J., Berk, N.F., Anderson, I.S., Daou, J.N., Vajda, P., Blaschko, O. (1993), *Z. Phys. Chem.*, in press.
Vajda, P., Daou, J.N. (1991), *Phys. Rev. Lett. 66*, 3176.
Vajda, P., Daou, J.N., Burger, J.-P. (1987), *Phys. Rev. B 36*, 8669.
Verbruggen, A.H., Griessen, R., Rector, J.H. (1984): *Phys. Rev. Lett. 52*, 1625 .
Völkl, J., Alefeld, G. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl J. (Eds.). *Topics in Appl. Phys. 28* Berlin: Springer, p. 321.
Völkl, J., Wipf, H., Beaudry, B.J., Gschneidner, K.A. (1987), *Phys. Status Solidi 144*, 315.
Vorderwisch, P., Hautecler, S., Deckes, H. (1974), *Phys. Status Solidi 65*, 171.
Vorderwisch, P. Hautecler, S., Teuckert, W.D. (1978), *Solid State Commun. 25*, 213.
Wagner, H. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.); *Topics in Appl. Phys. 28*. Berlin: Springer, p. 5.
Wagner, F.E., Wortmann, G. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl J. (Eds.). *Topics in Appl. Phys. 28*. Berlin: Springer, p. 169.
Wallace, W.E. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl J. (Eds.). *Topics in Appl. Phys. 28*. Berlin: Springer.
Wang, Y., Chou, M.Y. (1993), *Phys. Rev. Lett.*, in press.
Wang X.-L., Suda S. (1990), *Int. J. Hydrogen Energy 15*, 569
Werner, R., Groll, M. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1122.
Weaver, J.H., Peterman, D.J., Peterson, D.T., Franciosi, A. (1981), *Phys. Rev. B 23*, 1692.
Westlake, D.G., Satterthwaite, C.B., Weaver, J.H. (1978), *Physics Today 31*, 32
Wicke, E., Blaurock, J. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 351.
Wicke, E., Brodowsky, H. (1978), *Hydrogen in Metals* Vol. I, Alefeld, G., Völkl J. (Eds.). Topics in Appl. Phys. 29. Berlin: Springer.
Williams, A. R., Kübler, J., Gelatt, C.D. (1979), *Phys. Rev. B19*, 6094
Winter, C.J., Nitsch, J. (1990), *Hydrogen as Energy Carrier*. Berlin: Springer.
Wipf, H., Magerl, A., Shapiro, S.M., Satija, S.K., Tomlinson, W. (1981), *Phys. Rev. Lett. 14*, 947.
Wipf, H., Steinbinder, D., Neumaier, K., Gutsmiedl, P., Magerl, A., Dianoux, A.J. (1987), *Europhys. Lett. 4*, 1379.
Wipf, H., Völkl, J., Alefeld, G. (1989), *Z. Phys. B: Cond. Matter. 76*, 353.
Wriedt, H.A., Oriani, R.A. (1970), *Acta Metall. 18*, 759.
Yeh, X.L., Samwer, K., Johnson, W.L. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 242.
Yu, R., Lam, P. (1988), *Phys. Rev. B 38*, 3576.
Yu, X.-N., Schlapbach, L. (1988), *Phys. Rev. B 37*, 6215.
Zhu, X.D., Lee, A., Wong, A., Linke, U. (1992), *Phys. Rev. Lett. 68*, 1862.

一般阅读资料

Alefeld, G., Völkl, J. (Eds) (1978), *Hydrogen in Metals* Vol I, II; Topics in Appl. Phys. 28, 29. Berlin: Springer.
Bambakidis, G., Bowman, R.C. (1986), *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids*; NATO ASI Series B136. New York: Plenum Press.
Barnes, R.G. (1988), "Hydrogen Storage Materials", *Mat. Sci. Forum 31*. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech.
Buschow, K.H.J. (1984), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6: *Hydrogen Absorption in Intermetallic Compounds*: Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L., (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–111.
Buschow, K.H.J., Bouten, P.C.P., Miedema, A.R. (1982), *Rep. Progr. Phys. 45*, 937.
Fukai, Y. (1993), *The Metal Hydrogen System*; Springer Series in Materials Science 21. Berlin: Springer.
Gillispie, C. C. (Ed.) (1980), *Dictionary of Scientific Biography*. New York: Ch. Scribners.
Jena, P., Satterthwaite, C.B. (Eds.). (1983), *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*. New York: Plenum Press, p. 451.
Libowitz, G.G., Maeland, A.J. (1979), in: *Handbook*

on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3: Gschneidner, Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 299.

Libowitz, G.G., Maeland, A.J. (1988), *Hydrogen Storage Materials. Materials Science Forum* Vol. 31: Barnes, R.G. (Ed.). Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech, p. 177.

Müller, W.M., Blackledge, J.P., Libowitz G (1968), *Metal Hydrides*. New York: Academic Press.

Reilly, J.J., Sandrock, G.D. (1980), *Scientific American 242*, 118.

Schenk, A. (1985), *Muon Spin Rotation Spectroscopy*. Bristol: Hilger.

Schlapbach, L. (Ed.). (1988, 1992), *Hydrogen in Intermetallic Compounds* Vol. I, II; Topics in Appl. Phys. 63, Berlin: Springer.

Westlake, D.G., Satterthwaite, C.B., Weaver, J.H. (1978), *Physics Today 31*, 32.

Winter, C.J., Nitsch, J. (1990), *Hydrogen as Energy Carrier*. Berlin: Springer.

13 三元氢化物

Masuhiro Yamaguchi
Division of Electrical and Computer Engineering,
Faculty of Engineering,
Yokohama National University, Yokohama, Japan
Etsuo Akiba
National Institute of Materials and Chemical
Research, Tsukuba, Japen
（虞兴南 译 赵见高 校）

目 录

符号与缩语表

B_c 临界磁通密度

c 系统组元数

C 方程(13-8)所用的系数($=\Delta S/R$)

d 原子间距离

E_F 费米能

E_g 能隙
f 系统自由度数
$F(\alpha)$ 反应率方程函数
G Gibbs 自由能
H 焓;磁场
H_a 各向异性场
$[H(a)]$ 吸收氢的量
J 耦合常数
k 反应率常数
K_a 吸收氢的分解常数的平方根
K_p 气体氢的吸附常数的平方根
m 在金属氢化物中的氢原子数;在反应率方程所用的常数(见表 13-6)
M 磁化强度
M_s 饱和磁化强度
n 金属氢化物中金属的原子数;氢对金属的比率(n=H/M)
N 电子态数目
p 系统的相数
p-c-f 压力-组分-温度
P (平衡态)压力
P_e 氢的平衡态压力
P_H 氢在磁场下的平衡态压力
P_0 零磁场下的压力
Q 反应热
R 摩尔气体常数
S 熵
t 反应时间
T 绝对温度
T_C 超导转变温度
T_{sr} 自旋重取向温度
T_C 居里温度
T_N Néel 温度
T_{comp} 抵消温度
$(T_1T)^{1/2}$ 自旋-晶格弛豫参数
V 体积
x 在三元氢化物中的氢的原子数
y 在三元氢化物中的氢的原子数

α 反应部分与总量(反应方程中)的比率;晶体缺陷几率因子
γ 电子比热系数
μ 磁矩

μ_B	玻尔磁子
μ_0	真空磁导率
ρ	电阻率
ρ_S	接触电荷密度
χ	磁化率
Ω	欧姆

A	在 IMC 中形成稳定氢化物的金属
AES	俄歇电子谱仪
APW	增广平面波
B	在 IMC 中非吸附氢金属
D1B	在 ILL 的衍射仪
DOS	态密度
eV	电子伏特
f. c. c.	面心立方
FMR	铁磁共振
FU	分子式单元
ILL	劳埃-朗芝万研究所(Grenoble)
IMC	金属间化合物
IMCH	金属间化合物的氢化物
IS	isomer 位移(Mössbauer 谱)
ISF	中度饱和的铁磁性
J	焦耳
M	金属
Mm	混合金属
MH	金属氢化物
Pa	帕斯卡
PSD	位置灵敏探测器
R	稀土
RF	射频
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
Ry	里德伯
SF	饱和铁磁性
T	过渡金属;特斯拉
TG	热重力计
TOF	飞行时间
UPS	紫外光电子谱仪
W	瓦特
X	IMC 中的组元金属
XPS	X 射线光电子谱仪

• p. 337 •

13.1 引 言

人们发现许多二元或赝二元金属间化合物(IMCs)是良好的贮氢材料，它们吸氢后，形成三元氢化物或金属间化合物的氢化物(IMCHs)。到目前为止，广泛的研究使得氢化物在贮氢器、热泵、高性能二次电池等方面得到应用。本章主要详细地介绍三元氢化物的基本化学和物理性质，涉及器件应用较少。还从应用的观点出发，描述三元氢化物最重要的特性，如迅速大量吸放氢(参看 13.2—13.5 节)以及相关的物理性质变化(参看 13.6—13.7 节)。在 13.2 节中，将吸氢的化合物分类，并给出不同 IMCs 和氢化物的制备例子，使用压力-成分等温线的形式，提供 IMC-氢系统的基本热力学性质，得出平衡氢压与氢含量的关系。从热力学平衡性质中，可获得氢压和氢化物形成热。有关非平衡性质，如滞后现象将在 13.3 节中描述。

此外，IMCs 的吸氢能力与构成元素的化学性质及其晶体结构有很大关系，在 13.4 节中提供的许多实验和理论结果表明，晶体结构和氢化物稳定性之间存在很强的关联作用。IMCs 的另一个重要性质是能迅速地吸放氢，在 13.5 节中，将在反应动力学和表面分析方面作论述。

氢是最简单的原子，但是，金属或化合物的不同性质却受这个简单"杂质原子"的强烈影响。关于金属中或化合物中的氢的电子态模型，曾有过一场争议，即质子(H^+)模型和阴离子(H^-)模型。后来理论研究将情况分为二元氢化物和三元氢化物。如 Switendick (1978)就仔细计算了 PdH_x 这最典型的二元氢化物的电子态，结果表明每种模型都只能描述氢的"实际"电子态的某一方面，如氢与金属形成成键态，同时氢的附加电子填充 Fermi 能级以上的导带。Schlapbach 等人更详细地论述了二元氢化物的性质和电子结构。

本章集中讨论三元氢化物 $LaNi_5H_x$，$TiFeH_x$ 和 Mg_2NiH_x，在 IMCs 中被氢所感生的电子结构的变化通常与纯金属相似，但是，由于它们的多元性质显示了复杂的特性。本章还将讨论这些氢化物的电子结构实验结果。

• p. 338 •

一般，当研究固体材料的基础性质时，需要了解输运性能，如电阻、热电势、Hall 系数和磁致电阻。至今，由于氢化后的样品发生破裂，有关三元氢化物输运性质的实验研究很少。在 13.6 节中将叙述一些成功地克服上述困难所获得的一些实验结果。

磁学性质直接提供了材料确切的量子力学资料，例如离子的磁矩与它的自旋量子态。由于 IMC 吸氢后强烈改变其磁学性质，而氢化后的粉末样品对磁学测量较为方便，因此磁学性质的研究最为广泛。事实上，常常从这些材料中观察到铁磁性到顺磁性或与其相反的变化。已知这种磁性变化强烈地依赖于 3d 过渡金属化合物，有关问题将在 13.7 节中讨论。

众所周知，除金属间化合物外，非晶态合金、石墨夹层(graphite intercalation)化合物和一些氧化物也能吸氢，但本章不详细论述这些材料，仅仅作为化学计量二元、赝二元和金属间化合物吸氢的典型例子。在这个综述中，我们讨论的是为了对吸氢现象有基本理解所必须有的最重要的概念，而建议读者从早期评论中了解细节。因篇幅所限，仅在适当章

节中给予简短注解。

自 1977 年以来，以三元氢化物或金属-氢系统为主要议题的国际专题讨论会召开了许多次，并出版了有关会议录(如 Andresen 和 Maeland，1978；Libowitz 和 Sandrock，1980；Wallace 等，1983；Ron 等，1985；Lewis 和 Wicke，1986；Percheron-Guegan 和 Gupta，1987；Kirchheim 等，1989；Manchester，1991)。由 Schlapbach 编辑(1988a)的书是目前为止出版的有关三元氢化物领域较综合、全面的评述性的书。

13.2 金属间化合物

13.2.1 引言

三元氢化物通常是由气态氢和金属间化合物(IMC)之间相互作用形成的，这里的 IMC 包含化学计量比例组元金属。与纯金属-氢系统比较，IMC-氢系统的特性如下：

——氢化物稳定性的范围较宽；

——较好的吸附动力学；

——能够制备较多品种的氢化物。

• p. 339 •

对许多应用来讲，三元氢化物比相应二元氢化物系统更合适。到目前为止，几乎所有 IMC 的二元或赝二元化合物都被研究过。因此，在本章，"三元氢化物"作为 IMC-氢系统也具有相似性。

表 13-1 几种氢化物系统的氢密度和氢含量

System	Hydrogen density (mol H_2 dm^{-3})	Hydrogen content (wt. %)
Hydrogen gas (273K, 1 atm)	0.045	100
Liquid hydrogen(20 K)	35	100
Water (293 K)	56	11.2
MgH_2	55	7.7
Mg_2NiH_4	47	3.6
$LaNi_5H_6$	52	1.4
$TiFeH_2$	47	1.9
High pressure cylinder(150 atm)	6.7	1.2[a]

[a] Includes weight of the cylinder.

表 13-1 是不同金属间氢化物(IMCHs)的含氢量和氢密度与其他含氢材料或贮氢系统的比较。IMCHs 的含氢量大于相同体积液氢，因此，IMCHs 很适合于氢的贮存和运输。

IMCs 形成氢化物的原理与生产纯金属氢化物基本相似，但是，从理论上理解三元氢化物系统则更复杂(Schlapbach，1988a)。

大约 20 年前即发现 IMCs 的氢化物，Reilly 和 wiswall. Jr. 首次报告 Mg_2Ni 形成了氢

化物(Reilly 和 Wiswall. Jr.,1968),不久,制备出 TiFe 的氢化物(Reilly 和 Wiswall. Jr.,1974)。1970 年,Van Vucht 等人报告了在室温下很容易地制备出 $LaNi_5$ 的氢化物。与此同时,"能源危机"发生,氢作为能源,也作为运输媒介和能量贮存体而具有极大的吸引力,从而刺激了对三元氢化物系统的研究和迅速发展。在以色列(Shaltiel 等,1977)和日本(Ishido 等,1977)发展了基于 Laves 相的 IMCs 氢化物。

一般情况下,IMCs 由一个形成稳定氢化物的金属和一个不形成氢化物的金属所组成。但也有例外(如 ZrV_2)。因此,这些化合物总是由两个金属组成,形成稳定氢化物。根据其基团,最普通的 IMCs 是稀土基,如 $LaNi_5$ 和 $MmNi_5$ 等(Mm 表示以 Ce 和 La 为主体的混合稀土金属)。Mg 基合金也能大量吸氢,只是工作温度相对较高。多数的 Ti 基合金(如 $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$)和 Zr 基合金(如 $ZrMn_2$,ZrV_2)是 Laves 相合金,在这些系统中,Ti 和 Zr 通常可以用任何比例来被另一个元素所取代,Ti 和 Zr 基合金[如 Zr-Ti-Fe-V-Co 合金(Bernauer,1989)]常常有实际应用。其他一些金属像 Ca,V,Hf,Pd 和 U 也能生成具有吸氢能力的 IMCs。

• p. 340 •

IMCs 也可以按原子比来分类,用 A 表示能形成稳定氢化物的金属,B 表示不能吸氢的金属,基于晶体结构可分类为:

AB_5　$LaNi_5$,$CaNi_5$,$MmNi_5$

AB_2　$ZrMn_2$,$Ti_{1.2}Mn_{1.8}$,ZrV_2

AB　TiFe,TiNi

A_2B　Mg_2Ni

在这章中,我们将侧重那些较容易、快速和可逆地形成的三元氢化物,它们可适合于许多方面的应用。纯金属-氢系统的原理已在前面一章中描述过,其中有一些好的评论也适用于这里的内容(参看 Schlapbach,1988a)。

13.2.2 合金制备

制备 IMCs 通常需要金属铸件,由于金属之间的固体反应不适于来制备均匀合金,因此,至少要加热到一种金属的熔点以上,而后的铸件冷却过程对于获得均匀的材料非常重要。在实验室规模条件下,常常采用三种方法。

第一种是熔融法,混合的金属在氩气氛环境下用水冷的、电极上的氩弧而熔融。生产"钮扣"状合金,重量在几克到几百克范围,这种方法最方便经济,但是,采用这种方法制备的样品是从熔融态急冷的,有时会产生多相材料。由于该方法方便和经济,常常在工业上小规模生产 IMCs 时采用(生产几公斤以下)。

射频悬浮技术也常用来制备 IMCs。在真空或在惰性气氛下,混合金属在水冷铜坩埚中熔融。这种方法的最大优点是没有污染和温度梯度,但是,所获得的样品小于几个立方厘米体积,且设备昂贵,因此,这种方法仅用于实验室规模。

第三种是在惰性气氛下用射频感应坩埚加热的方法。在处理过程中,有时熔融样品与坩埚起作用,坩埚的选择很重要,使用这个方法获得的合金所含杂质比其他方法多。为了避免从坩埚带来的污染,小心选择熔融温度和时间是制备高质量 IMCs 的重要参数。扩大这种方法并不困难,这种方法几乎适合所有 IMCs 生产,每炉可生产从几百到多于 1000

公斤范围。

镁的熔点非常低，在熔点温度以下就有高蒸气压。所以，镁合金要在密封管子中制备，加热才没有问题。然而，对大规模生产，必须采用其他技术。为安全地低成本制备镁基IMCs，采用助熔剂可阻止金属蒸发和空气的影响。使用助熔剂生产IMCs时，全部生产过程可在大气中进行。

• p. 341 •

为了制备均匀的IMC，常常需要退火。即使熔融和冷却相同，铸造合金在微观尺寸上仍有成分波动，换句话说，为了使IMC均匀，需要作退火处理(Percheron-Guégan 和 Welter，1988；Buschow，1984a)。除Mg基以外的多数合金的退火温度在900—1100℃，时间从几小时到几天。惰性气氛是为了防止合金氧化，所以，一般IMC要在氢气或真空条件下退火。

13.2.3 氢化物的制备

13.2.3.1 气相反应

IMCs与氢气直接合成IMCs的氢化物，除初始过程外，反应非常迅速。氢化设备是一个能够测得从10—100bar氢压和温度达到摄氏几百度的高压仪器。

氢化的首次过程称为"活化"。保存在大气中的IMC表面往往被氧和水汽所覆盖(Siegmann 等，1978；Schlapbach 等，1979；Uchida 等，1991)。为了获得清洁表面与氢气反应，将IMC破碎到一定尺寸(直径从0.5到几个毫米)，然后放入高压容器里，在高于100℃温度下抽真空，再将氢气引入高压容器中，重复几次吸放氢循环。在活化过程中，IMC的动力学和热力学性能达到稳定，氢与IMC反应形成氢化物，晶格膨胀[当$LaNi_5$形成$LaNi_5H_6$时，$\Delta V/V$约25%(Van Vucht 等，1970)]，放氢后晶格收缩回到原来尺寸。由于晶格的膨胀-收缩行为，IMCs形成粉末到亚微米级，其粉末具有快速吸附动力学等优点，但有低热导等缺点。

IMC一旦被活化，吸放氢可逆反应过程非常快(通常在5分钟之内或更短)。反应表示为：



$$M + H_2 \longrightarrow MH_2 + Q \tag{13-1}$$

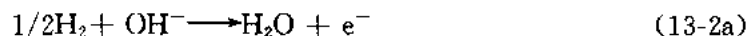
Q为形成氢化物的反应热。如13-1方程式所示，形成氢化物是化学过程，因此反应热Q(等于形成氢化物的焓H)相对很大，下一节还要讨论。另外IMCH的热导可以非常低，因此在反应系统里，去除或施加反应热是很重要的，在某些情况下，合金粉末烧结物的反应率非常慢(Kawamura 等，1982)。

• p. 342 •

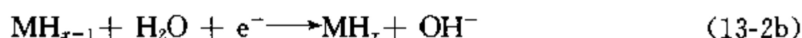
13.2.3.2 电化学反应

采用电化学反应也能制备IMCs的氢化物。在历史上，对钢和其他铁基合金作电化学充氢常用来检验材料的氢脆。通过电化学过程强迫将氢"进入"钢中，然后采用不同技术，如测量内应力，来研究氢在钢中的行为和特性。

如今，金属氢化物电化学反应的真实意义已很不相同。反应包括：



$$1/2H_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + e^- \tag{13-2a}$$



$$MH_{x-1} + H_2O + e^- \longrightarrow MH_x + OH^- \tag{13-2b}$$

13-2 式表明，电化学反应包括氢化物的形成和分解。假如用含氢材料作为阴极(cathode)，IMCH 作为阳极(anode)，就可做成可充电电池。人们发现在商用可充电镍-镉电池中所采用的氧化镍阴极与金属氢化物阳极就可组成高效的可充电电池系统。在这种情况下，一个完整反应表示如下：



$$MH_x + NiOOH \longrightarrow MH_{x-1} + Ni(OH)_2 \tag{13-3}$$

图 13-1 表示镍金属氢化物(MH)电池图解(Notten 和 Einerhand，1991)。电极浸渍在碱溶液中(通常用 KOH 的水溶液)，用隔膜纸作电绝缘。Ni-MH 电池较普通 Ni-Cd 电池有许多优点，如较高容量、不形成树枝晶(dendrite)、没有污染(如 Cd)，因此，人们致力于发展这类电池。AB_5 型 IMCs 可以作为电极(见图 13-1)，然而，电池容量与普通 Ni-Cd 电池相似。使用 Laves 相(AB_2 型 IMCs)、AB_2 型或 AB 型 IMCs 能做出高能量密度电池(见 Miyamura 等，1991；Moriwaki 等，1991；Wakao 等，1991)。

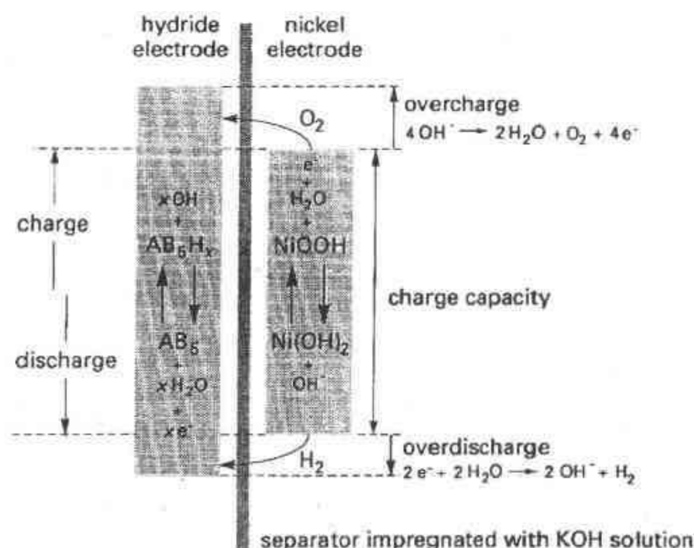


图 13-1　Ni-金属氢化物电池的示意图(Notten 和 Einerhand，1991)

• p. 343 •

一般情况下，金属氢化物在碱溶液中是不稳定的。例如 $LaNi_5$ 电极经过 400 次吸放氢循环之后，它的容量损失为原始容量的 90％(Notten 和 Einerhand，1991)。Willems(1984)报告用其他金属来替代一种或二种组元原子，能非常有效地改善贮氢电极的寿命。在电池应用中，吸放率是很重要的因素。尽管贮氢量纯粹是大块材料的性质，但电极的表面特性严重影响循环寿命和动力学性能。

Ni-MH 可充电电池优先在小型计算机、移动电话和摄像机上应用，另外可能作为电动汽车的能源。在所有这些情况下，都从 MH-Ni 电池的充放电容量这一比其他方法都好的优点中得益。

13.3　三元氢化物的热力学性质

13.3.1　引言

IMC 氢化物系统的主要特性取决于热力学因子。了解这些系统中热力学性质非常重要，特别对于氢的贮存与运输、热泵和贮热的应用，这是由于它们在应用中的特性很大程度上取决于热力学参数。本章将着重讨论 IMC-氢系统热力学性质的实际问题，相关的理论已有 Flanagan 和 Oates(1988)，Griessen 和 Riesterer(1988)作过详细叙述。

13.3.2　压力-组分-温度等温线

IMC 和氢之间的平衡关系用压力-组分-温度等温线(p-c-t)来解释，如图 13-2(a)。

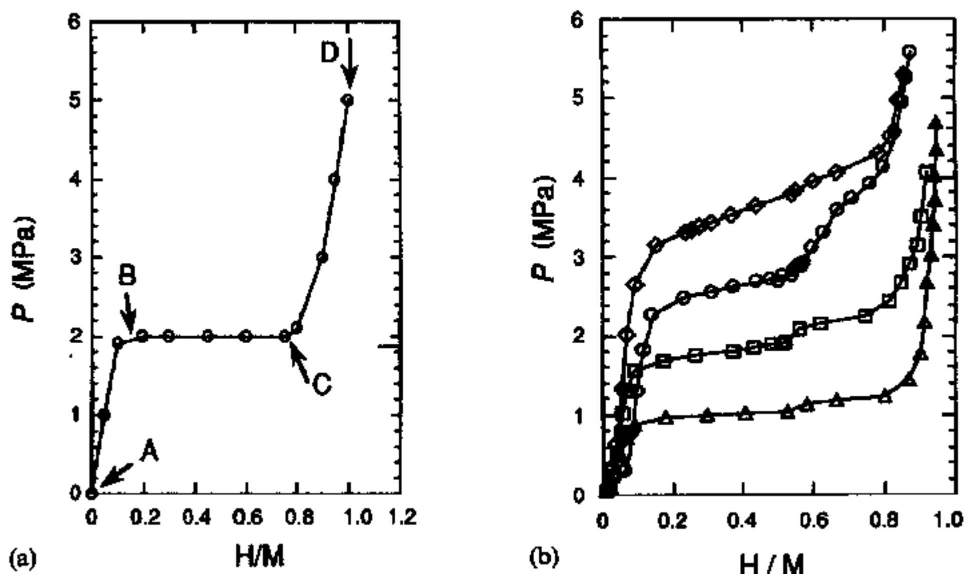


图 13-2　压力-组分-温度(p-c-t)等温线。(a)理想的 p-c-t 等温线；(b)$LaNi_5$-H_2 系统实际的 p-c-t 等温线，分别是在 353K(△)，373K(□)和 393K(释放，○；吸收，◇)时的结果，都表现出斜度及双平台特征、滞后及氢容量低于化学比分者。对 393K 还给出了释放氢时的等温线

当氢气被引入到系统时，氢溶解到 IMC 的晶格中，并且形成固溶体。这个过程在图 13-2(a)中以 AB 段完成。由 IMC 和氢形成的氢化物是化学的化合物，因此可用相律：

$$f = c - p + 2 \tag{13-4}$$

系统自由度 f 在 IMC(实际上是氢固溶体)处于气体氢及其氢化物平衡范围内是一致的(在这种情况下，组元 c 为 2，相数 p 为 3)。

这就是说在给定温度下，在图 13-2(a)中由等温线平台 BC 段所示二相范围内氢平衡压力是个常数。由于在吸放氢过程中氢压保持不变，这一特性在“热机”和贮氢系统中获得很好的应用。但是，真实的平台区并不是平的，而或多或少是条倾斜的曲线，并且吸氢和放氢压力也不相同，后者称为滞后现象。图 13-2(a)CD 范围可解释为溶解子氢化物相中氢的性质。图 13-2(b)是 $LaNi_5$-H_2 系统实际得到的 p-c-t 等温线(Ono 等，1985)，该系统中存

在 $LaNi_5H_3$ 和 $LaNi_5H_6$ 两个氢化物相，因此出现了两个平台。

• p. 344 •

13.3.3 氢化物形成焓

在 IMC 系统中，氢化物形成的热焓是非常重要的参数，特别对于"热机"的有关应用，因为氢化物形成焓决定其功率和效率。氢化物形成焓 ΔH 通常从平衡压力 P_{H_2} 与温度 T 的变化进行计算：

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \tag{13-5}$$

氢平衡压力对绝对温度倒数 $1/T$ 作图称为 van't Hoff 图，y 轴上的斜率和截距分别给出氢化物形成焓的变化 ΔH 和熵变 ΔS。

图 13-3 给出一组 IMC-氢系统的 van't Hoff 图，而图 13-4 给出了存在二个平台区（图 13-2b）的 van't Hoff 图。是对氢和金属原子比 H/M 为 0.25 和 0.7 时的放氢平衡压力作图，图的斜率分别给出 $LaNi_5H_6$ 和 $LaNi_5H_3$ 相分解的焓之差[分别是 −32.7 和 −26.8kJ $(molH_2)^{-1}$]。

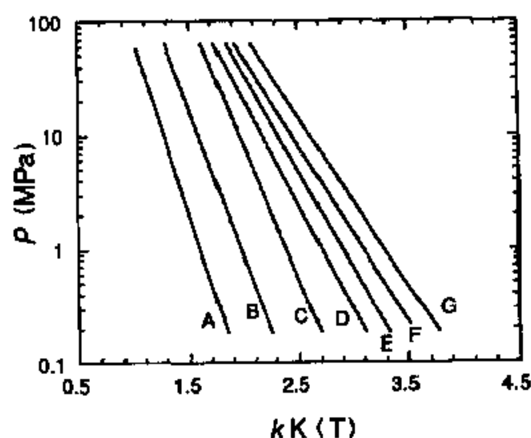


图 13-3 某些 IMC-H_2 系统的 van't Hoff 图：A. Mg_2Ni（Nomura 等，1979）；B. $LaNi_4Al$（Mendelsohn 等，1977）；C. $ZrMn_2$（Ishido 等，1977）；D. $LaNi_{4.8}A_{0.2}$（Mendelsohn 等，1977）；E. $LaNi_5$（Buschow 和 van Mal，1972）；F. TiFe（Reily 和 wiswall，Jr.，1974）；G. $Ti_{1.2}Mn_{1.8}$（Gamo 等，1985）

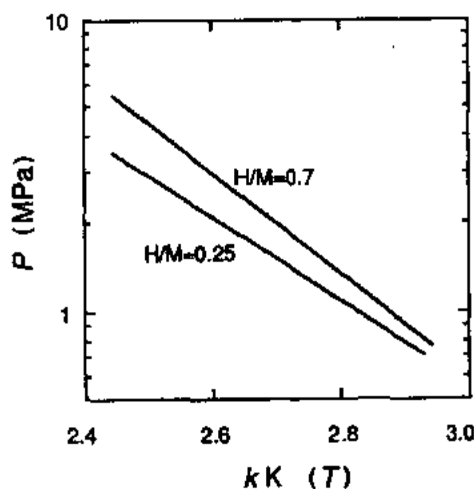


图 13-4 $LaNi_5$-H_2 系的 van't Hoff 图，用图 13-2(b)中有两个平台的数据（H/M=0.25 和 0.7）获得

• p. 345 •

形成氢化物的 Gibbs 自由能的变化可描述为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{13-6}$$

$$或\ \Delta G = -RT\ln K = RT\ln(P_{H_2}) \tag{13-7}$$

从中能直接得出方程式(13-5)。

从 p-c-t 曲线能够测定 IMC-氢系统的平衡压力，如图 13-2a 所示。然而，观察到的等

温线平台倾斜，并且出现“吸附滞后”现象〔见图 13-2(b)〕。

此外，还发现 IMC 的制备方法、不同组元金属比率、退火条件、活化条件、吸放氢循环次数等因素都影响平衡氢压(Lynch 和 Reilly，1982)。

一般，在 IMC 和它的氢化物之间的标准熵差别非常小，在 $10\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$数量级。随氢化物形成的熵的变化主要是由氢气标准熵的损失引起的(在 298K 时为 $130.858\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$)，也就是说 ΔS 可认为是一个常数，不依赖于 IMC 的性质(Osumi 等，1981)，其方程式如下：

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} + C \tag{13-8}$$

上述方程式可替代方程式(13-5)，这里的 $C(-\Delta S/R)$是个不依赖于 IMC 的常数。

当使用方程式(13-5)来计算氢化物形成焓时，需要足够多的平衡压力和温度数据，然而采用方程式(13-8)时，仅需一对温度和平衡氢压值就可近似计算出形成焓。这个方法可非常方便地得到三元氢化物热力学性质，但是，当应用方程式(13-8)时，由于各种因素可以影响这个值，测量的实验条件要十分严格。

• p. 346 •

氢化物形成焓的确切数据可以用量热法测得，但该方法要求测量灵敏度比较高，因此有关研究报道很少(Murray 等，1980，1983；Post 等，1984，1989；Wenzl 和 Lebsanft，1980)。测量形成焓的具有代表性的仪器是带有两个样品室的 Calvet 型量热技术(Murray 等，1980)，仪器要用高压氢，可测量反应氢的量。

表 13-2 给出若干典型 IMCs 氢化物形成焓，这些数据主要从图 13-3 氢平衡压力的 van't Hoff 图获得。其中有些结果是用量热法测量得到的。

表 13-2 某些典型 IMC-氢系统的热力学性质

IMC(M)	Amount of hydrogen, x, in MH_x	Hydrogen equilibrium pressure, $P(T)$ (MPa(K))	Enthalpy of hydride formation, H (kJ (mol H_2)$^{-1}$)	Reference
$LaNi_5$[a]	6.3	0.097(285)	-31.83 ± 0.09	Murray et al. (1981)
$LaNi_5$	6	0.37(313)	−31.2	Buschow and van Mal (1972)
$LaNi_{4.8}Al_{0.2}$	6	0.2(323)	−35	Mendelsohn et al. (1977)
$LaNi_4Al$	4	0.2(453)	−53	Mendelsohn et al. (1977)
$MmNi_5$[b]	6.5	1.3(293)	−30	Osumi et al. (1978)
TiFe	2	0.73(313)	$-28.1(x<1.04)$	Reilly and Wiswall, Jr. (1974)
TiCo	1.4	0.101(403)	$-57.7(x<0.6)$	Osumi et al. (1979)
$Ti_{1.2}Mn_{1.8}$	2.47	0.7(293)	−28	Gamo et al. (1985)
$ZrMn_2$	3.46	0.23(374)	−44.4	Ishido et al. (1977)
ZrV_2	5.5	$10^{-7}(323)$	−202	Shaltiel et al. (1977)
Mg[c]	2	0.92(638)	-76.15 ± 9.2	Chase, Jr., et al. (1985)
Mg_2Ni	4	1.15(633)	−62.7	Nomura et al. (1979)
$CaNi_5$[a]	6	0.077(313)	$-33.1\pm0.5(1.1<x<2.0)$	Murray et al. (1983)
$CaNi_5$	6.2	0.08(313)	$-33.5(1.1<x<4.5)$	Sandrock et al. (1982)

[a] Data obtained by calorimetry; [b] Mm, mischmetal; [c] in this case an average of the data obtained by both calorimetry and equilibrium-pressure measurements is given.

• p. 347 •

13.3.4 金属间化合物的氢化物的稳定性

氢化物的稳定性是非常重要的性质，多用经验法则来判断给定 IMC-氢系统的稳定性。其中以相反稳定性的 Miedema's 规则最为流行，他设想氢化物和合金稳定性有下列关系：

$$\Delta H(\mathrm{AB}_n\mathrm{H}_{2m}) = \Delta H(\mathrm{AH}_m) + \Delta H(\mathrm{B}_n\mathrm{H}_m) - \Delta H(AB_n) \qquad (13\text{-}9)$$

在这个模型中，焓的影响被认为是因组元元素之间的有效接触面积所引起，大多数样品中，二种金属组元的氢化物形成焓的总和与 IMC 形成焓之间是有差别的。一般情况下，方程式(13-9)右边第一项为负，并有最大绝对值，第二项较小，且为正，因此，第一项和第二项的总和对于给定的 IMC 系统几乎是个常数值，这意味着方程式右边第三项愈负(相当于 IMC 更稳定)，左边就愈正(相当于 IMCH 更不稳定)。对 $LaNi_5$，此关系就成为：

$$\Delta H(\mathrm{LaNi_5H_6}) = \Delta H(\mathrm{LaH_3}) + \Delta H(\mathrm{Ni_5H_3}) - \Delta H(\mathrm{LaNi_5}) \qquad (13\text{-}10)$$

方程式右边各项值分别为－252，＋4 和 168kJ(mol alloy)$^{-1}$，于是得到 IMCH 的形成焓值为－80kJ(mol alloy)$^{-1}$[－27kJ(mol H_2)$^{-1}$]。所获结果与观察到的－32kJ(mol H_2)$^{-1}$很一致(van Mal 等，1974)。$LaCo_5$ 与 $LaNi_5$ 属相同系列，但比 $LaNi_5$ 不稳定，计算显示 ΔH(La-Co_5)为－50kJ(mol H_2)$^{-1}$(van Mal 等，1974)，但是 $LaCo_5$ 的氢化物比 $LaNi_5$ 氢化物更稳定，清楚表明这些 AB_5 型氢化物服从相反稳定性法则。

在 Mg_2XH_y 系统同样发现相似关系(这里的 X＝Fe，Co 或 Ni)，Mg_2Fe 和 Mg_2Co 合金实际不存在，但可用机械合金化或烧结技术制备它们的氢化物(Didisheim 等，1984；Zolliker 等，1985)。因此，可以设想 Mg_2Fe 和 Mg_2Co 合金比 Mg_2Ni 合金不稳定。在相同温度下测量获得的 Mg_2FeH_x 和 Mg_2CoH_x 氢平衡压力都比 Mg_2NiH_x 低(Didisheim 等，1984；Zolliker 等，1985)，换句话说，Mg_2Fe 和 Mg_2Co 的氢化物比 Mg_2Ni 氢化物更稳定，这意味着在这些系统中，不稳定的合金形成更稳定的氢化物。

13.3.5 金属间化合物的氢化物的热导率

正如 13.2.3.1 节中描述的那样，活化了的 IMCs 形成非常细的粉末，因此它们的热导很低，表 13-3 给出若干 IMCs 和 IMCHs 的热导率。

热导值平均范围在 0.5—1.0$Wm^{-1}K^{-1}$，几乎与混凝土和玻璃相似。

• p. 348 •

使用金属氢化物的"热机"是按批量式操作来运行的(Gruen 等，1978)。为了改善机器效率，循环时间(也就是综合反应率)必须缩短。但是，在几乎所有情况下，热传导是最慢的过程，并决定其综合反应率。尝试了几种改善 IMCHs 热导的方法，特别是设计了 IMCHs 的热交换器。以装有许多翅片围绕管子的外壳和管型热交换器最为流行(Nasako 等，1989)。高性能和紧凑的板-翅型热交换器已经用于热泵，但成本较高(Moriwaki 等，1988)。

大板政府工业研究所(GIRIO)发展了微包覆 IMCH 来改善热导和阻止粉化(Ishikawa 等，1985)。用无电过程在氢化物粉末上镀上金属铜，然后压成片，这种压缩片约含 20wt. %的金属铜，经测试表明，其热导比粉末基大 10 倍以上(Ishikawa 等，1986)，铜

层厚约 1μm。据文献报道，即使循环反应达 1000 次以后，仍未见裂缝和衰退。

图 13-5 是 IMCH 微包覆的图示。

表 13-3 某些 IMCs 和 IMCHs 的热导率值

Material	Thermal conductivity ($Wm^{-1}K^{-1}$)	Reference
$Ti_{1.2}Mn_{1.8}H_x$	0.25	Suda et al. (1980)
$MnNi_4FeH_x$[a]	0.8	Suissa et al. (1985)
Mg_2NiH_x	0.65	Suissa et al. (1985)
$LaNi_5$	0.2—0.8	Tarasevich (1982)
$LaNi_5H_x$	0.1—0.75	Tarasevich (1982)
MgH_x	1.2	Ishido et al. (1980)
Mg-10wt. %NiH_x	1.1	Ishido et al. (1980)
Mg_2NiH_x	0.55	Ishido et al. (1980)
TiFe	1.3	Fisher and Watson (1980)
$TiFeH_x$	1.5	Fisher and Watson (1980)

[a] Mm, mischmetal.

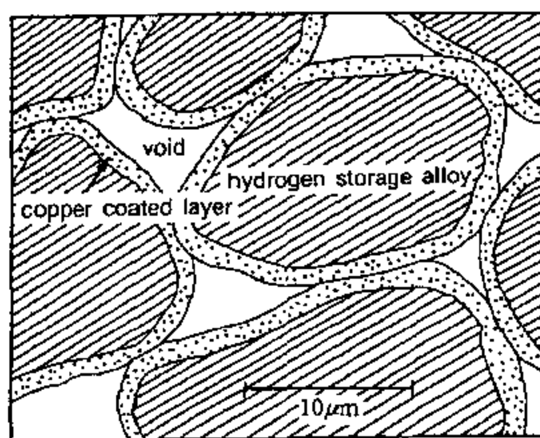


图 13-5 微包覆示意图

13.4 晶体结构

13.4.1 引言

IMCHs 中的氢原子位于金属原子间的空隙位置，了解它们的原子位置是非常重要的。在固态化合物中，原子通常固定在一定晶体位置上，所以组元原子排列基本上决定了它的性质。实际上，由于氢原子有很大的非相干散射截面，中子衍射是惟一适合于用来测

定 IMCHs 的晶体结构的方法。进行中子衍射研究时,需要用 IMCs 的氘化物(Yvon,1984),没有任何报道表明在二元氢化物系统中,氢化物和相应的氘化物在结构上有什么不同,因此,可以用获得的氘化物结构的结果来代表氢化物的晶体结构。本章还将介绍某些 IMCHs 的晶体结构与其性质的关系的经验规律。

• p. 349 •

13.4.2 中子衍射

中子衍射试验一般用两类中子源中的一种:与常规的双轴衍射仪相联的稳定核反应堆,或用于飞行时间(TOF)衍射仪的脉冲蜕变中子源。用得最多的、测定 IMCHs 晶体结构的衍射仪是在法国 Grenoble 的 Laue-Langevin(ILL)研究所的 D1B,它使用晶体单色器(具有 2.52Å 的波长)和灵敏位置探测器(PSD)。TOF 衍射仪的衍射角是固定的,而用中子飞行时间来测量波长,使用微秒级的门脉冲宽度就很容易准确地测量出中子速度。

正如前面提到的那样,通常获得的 IMCHs 是很细的粉末,要得到高质量的单晶相当困难,几乎所有 IMCHs 的结构研究都是由中子粉末衍射技术来完成,样品一般用气固反应制备。使用圆柱形钒或石墨样品容器,容器的温度和气压比 X-衍射试验更容易控制。

13.4.3 晶体结构的精修

Rietveld 法已经主要用来对晶格参数、原子坐标、热参数和 IMCHs 位置占有率作精修(Rietveld,1969)。但是,有时要得到精确的精细结果有困难(见 Percheron-Guègen 等,1980)。在环境温度下制备的 IMCHs 会造成晶格紊乱、缺乏长程有序、非晶化、孪晶、晶格应变和其他缺陷。从而在衍射图上显示为宽的衍射峰、不均匀的背底或各向异性的线变宽,对于精确研究中子粉末衍射所达到的分辨力往往还不够高(常规的 X-射线衍射仪的分辨力比大多数中子衍射仪高得多)。这些因素给 Rietveld 分析带来困难,因为"晶化好"的粉末样品和各向同性线宽是使用 Rietveld 法的先决条件。结果,有时的数据精度就很差,致使详细讨论结构参数上细小差异就存在困难(Yvon 和 Fischer,1988)。在一些 IMCHs 中,某些结构参数,如空间群和氢位置数目等,还存在差异,例如 $TiFeD_{\approx 2}$(Schefer 等,1979;Thompson 等,1979,1989;Schäfer 等,1979,1980;Fischer 等,1987;Fruchart 等,1980)及低温相 $Mg_2NiD_{\approx 4}$(Zolliker 等,1986 a,b;Noréus 和 werner 1984)。为解决这些问题,可用强度叠加法来精修一些 IMCHs 结构(看例子 Percheron-Guégan 等,1980),然而这时,重选峰的分辨就存在困难。

• p. 350 •
• p. 351 •

13.4.4 金属间化合物的氢化物的晶体结构

表 13-4 是一些 IMCs 和相应氢化物(实际上是它们的氘化物)的晶体结构参数,该表既有每个结构群的表示,也给出了它们晶体结构中令人感兴趣的性质。

由表 13-4 可见,形成氢化物时晶体结构发生变化,主要是发生晶胞膨胀,一般晶格膨胀在 2—3 $Å^3(H\ atom)^{-1}$的范围(Westlake,1983a)。在一些系统中,如 TiFe,Mg_2Ni,$CaNi_5$ 和 $LaNi_5$,能观察到金属次晶格的结构变化。图 13-6 是 TiFe-氢系统的晶体结构,在该系统

中，可以看到β和γ两个氢化物相(Thompson 等，1979)。当氢占据在填隙位置时，发生晶格变形；这种金属次晶格变形也在 $CaNi_5$-氢系统的中间相中发现过，因此从原位 X 射线衍射法可获得晶格的特性(Gainsford 等，1983)。氢化物形成中所观察到的结构变化，主要是变形，并不一定要有明显的结构改变。

表 13-4 某些 IMCs 和 IMCHs 样品的晶体结构参数

Material	Space group	Lattice parameters (Å)	Atomic-position parameters	Reference
$LaNi_5$	$P6/mmm$	$a=5.017$	La $1a$	Furrer et al. (1978)
		$c=3.986$	Ni $2c$	
			Ni $3g$	
$LaNi_5D_7$	$P6_3/mc$	$a=5.388$	La $2a$	Thompson et al. (1986)
		$c=8.559$	Ni(1) $2b$ $z=-0.012$	
			Ni(2) $2b$ $z=-0.012$	
			Ni(3) $6c$ $x=0.5, z=0.203$	
			D(1) $2b$ $z=0.348$	
			D(2) $2b$ $z=0.348$	
			D(3) $6c$ $x=-0.153, z=0.250$	
			D(4) $6c$ $x=0.153, z=0.250$	
			D(5) $6c=0.5, z=0.0$	
$LaNi_4Al$ [a]	$P6/mmm$	$a=5.064$	La $1a$	Percheron-Guégan et al. (1980)
		$c=4.070$	Ni(1) $2c$	
			Ni(2) $3g$	
			Al $3g$	
$LaNi_4AlD_{4.8}$ [b]	$P6/mmm$	$a=5.313$	La $1a$	Percheron-Guégan et al. (1980)
		$c=4.242$	Ni(1) $2c$	
			Ni(2) $3g$	
			Al $3g$	
			D(1)12 n $x=0.471, z=0.103$	
			D(2)6 m $x=0.137$	
$Ti_{1.2}Mn_{1.8}$	$P6_3/mmc$	$a=4.862$	Ti+Mn $2a$	Fruchart et al. (1984)
		$c=7.969$	Ti $4f$ $z=0.439$	
			Mn $6h$ $x=0.833$	
$Ti_{1.2}Mn_{1.8}D_{3.1}$ [c]	$P6_3/mmc$	$a=5.271$	Ti+Mn $2a$	Fruchart et al. (1984)
		$c=8.579$	Ti $4f$ $z=0.442$	
			Mn $6h$ $x=0.826$	
			D(1)24l $x=0.040, y=0.343, z=0.552$	
			D(2)12k $x=0.462, z=0.625$	

续表 13-4

Material	Space group	Lattice parameters (Å)	Atomic-position parameters	Reference
			D(3)6*h* x=0.451	
			D(4)6*h* x=0.202	
$ZrMn_2$	$P6_3/mmc$	a=5.035		Didisheim et al. (1979)
		c=8.276		
		a=5.036		van Essen and Buschow
		c=8.271		(1980)
$ZrMn_2D_{3.0}$	$P6_3/mmc$	a=5.391	Zr 4*f* z=0.066	Didisheim et al. (1979)
		c=8.748	Mn(1) 2*a*	
			Mn(2) 6*h* x=0.836	
			D(1)24*l* x=0.042, y=0.325, z=0.562	
			D(2)12*k* x=0.456, z=0.632	
			D(3)6*h* x=0.463	
			D(4)6*h* x=0.202	
TiFe	$Pm\bar{3}m$	a=2.9789	Fe 1*a*	Thompson et al. (1989)
			Ti 1*b*	
$TiFeD_{1.9}$	*Cmmm*	a=7.029	Fe 4*i* y=0.2887	Fischer et al. (1978)
		b=6.233	Ti 4*h* x=0.223	
		c=2.835	D(1)4*e*	
			D(2)2*c*	
			D(3)2*a*	
Mg_2Ni	$P6_222$	a=5.216	Ni(1)3*b*	Schefer et al. (1980)
		c=13.20	Ni(2)3*d*	
			Mg(1)6*f* z=0.1149	
			Mg(2)6*i* x=0.1635	
Mg_2NiD_4[d]	$C2/c$	a=14.342	Ni 8 *f* x=0.1194, y=0.231, z=0.083	Zolliker et al. (1986b)
		b=6.403	Mg(1)8 *f* x=0.265, y=0.483, z=0.075	
		c=6.483	Mg(2)4*e* y=0.014	
		β=113.52°	Mg(3)4*e* y=0.513	
			D(1)8*f* x=0.211, y=0.300, z=0.304	
			D(2)8*f* x=0.136, y=0.316, z=0.881	
			D(3)8*f* x=0.011, y=0.287, z=0.054	
			D(4)8*f* x=0.131, y=0.995, z=0.082	

[a] X-ray data; [b] neutron diffraction data; [c] measurements made at 240K; [d] measurements made at room temperature.

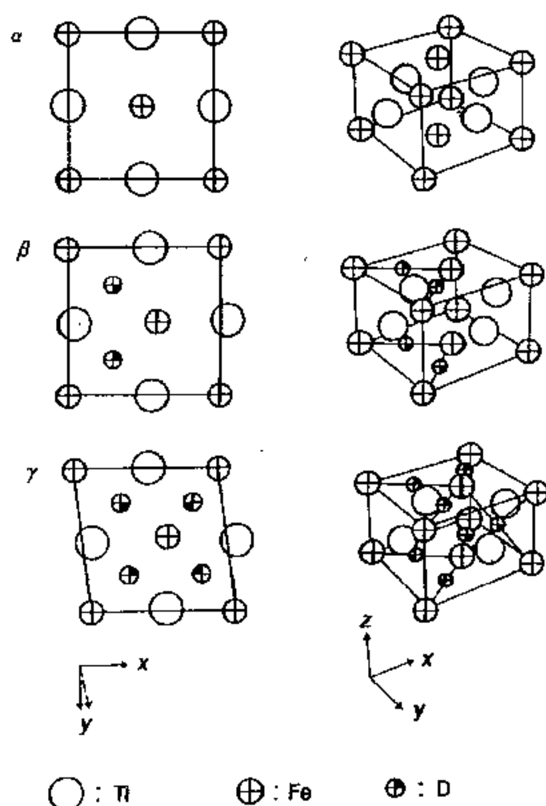


图 13-6 在 $TiFe-H_2$ 系中随氢化物的形成而发生的晶体结构的改变：α，α-$TiFeH_{\approx 0.1}$，立方相；β，β-$TiFeH_{\approx 1}$，斜方相（Thompson 等，1978，Schefer 等，1979）；γ，γ-$TiFeD_{\approx 2}$，斜方相（Schäfer 等，1980）（详细情况可参阅正文）

• p. 352 •

氢有优先占据间隙位置的趋势。在二元和三元系统中，氢位置之间的主要差别是周围间隙原子的类型。在二元系统中，仅仅有一种类型的原子围绕间隙位置，而在三元系统中，不同组合的组元原子围绕间隙位置。因此在这种情况下，位置的择优依赖于已有原子的尺寸和性质。氢择优占据的位置应至少有一个能形成稳定金属氢化物的原子所围绕，例如在 $TiFeD_{1.9}$中，氢原子占据位置由 Ti_4Fe_2 和 Ti_2Fe_4 单元围绕（Thompson 等，1979）。

如前所述，一些 IMCHs 的精确晶体结构可以看成是 IMCs 的结构变形。在许多情况下，氢占位也变形，但是相应的分辨率比较低，样品所获得的衍射资料质量差，对此要精确地精修到原子坐标是困难的。

已知氢-氢键长的一般规律，在三元氢化物中氢原子间最小距离是 2.1Å（Switendick，1979；Westlake，1983b），也有少数例外，但这些氢-氢键长较短的实验是不可靠的，因为在使用中子衍射数据作结构精修的困难所致。我们有时也要考虑某些情况下氢-氢位距离会远小于 2.1Å，如 Akiba 和他的同事们发现，在 $LaNi_4Al$ 合金中，邻近 6*m* 位置的氢之间的距离仅为大约 1.2Å。图 13-7 示出这些合金的(002)面 6*m* 位置的二维网络。

认为氢原子在室温下在 6*m* 占位网络中可以移动。通过衍射测量得到了氢占据 6*m* 位置的平均值而不是具体情况。然而，在 6*m* 位置上的占据率总是少于 50%，这意味着假定采纳固定占位模型，六个 6*m* 位置中只有三个才是占据的，在这种情况下，被充填的 6*m* 位

置间的距离才是 2.1 Å（即图 13-7 中的次近邻位）。

• p. 353 •

在三元氢化物中，氢原子与金属原子间的距离通常是金属和氢原子半径的总和，对氢所使用的原子半径值为 0.4 Å (Westlake, 1983b)。在三元氢化物中，有时发现金属与氢间的距离比二元氢化物短，出现这种现象的原因是由于氢位置的部分占据，前面讨论 H-H 距时已经提过。

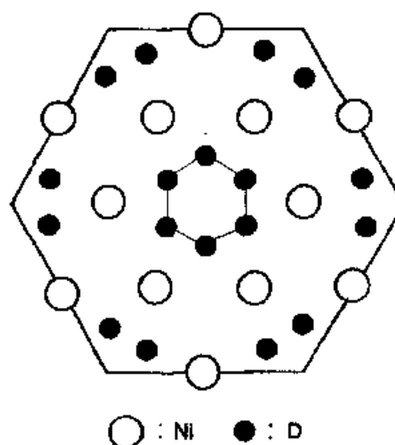


图 13-7 $LaNi_{5-x}Al_xD_y$ 的(002)面中，6*m* 氢位的位置

Westlake 假设在 IMCHs 中有关氢占位有两个结构判据：氢原子的空穴尺寸半径比 0.4 Å 大；最小 H-H 距离是 2.1 Å。这种假设纯粹考虑几何原因，没有考虑金属原子的性质。然而从 Westlake 所报道的 $LaNi_5D_6$ (Westalke, 1983c)，$LaNi_4AlD_{4.5}$ (Westlake, 1983c)，ZrV_2D_6 (Westlake, 1983a,) $ZrMn_2D_{2.75}$ (Westlake, 1983a) 以及其他一些结果看，与实际观察到的氢位占据非常一致。但当包含的氢比 Westlake's 模型更多时，它不能预示任何相变或高压相，因此，这个模型的实用性要考虑。

13.4.5 晶体结构精修的步骤

中子衍射是获得 IMCHs 精细结构数据的惟一方法，可是衍射图的分辨率和质量往往不够高，不足以用来详细分析，此外，IMCHs 样品是很细的粉末，并具有晶格应变。为了克服上述困难，有些工作采用高分辨率衍射仪和采用成熟的精修软件，包括试图精修不稳定的或亚稳相的结构。本章将更加详细地叙述这些结果。

IMC 最典型的例子是 $LaNi_5$，如前所述，所得它的氢化物结构有差异，从 $LaNi_5D_{6-7}$ 实验得到的衍射图显示了明显的各向异性线加宽(Percheron-Guégan 等，1980)。虽然 00*l* 反射非常尖，其他的反射是宽的。因此，使用具有这类衍射图的 Rietveld 方法精修结构非常困难，所以不同作者之间所得结果有差异(Percheron-Guégan 等，1980；Fischer 等，1977；Noréus 等，1983)。尽管如此，各向异性线增宽的衍射图提供了有关晶体结构的重要信息，如晶体尺寸和晶格张力(Hall，1949；Willimisen 和 Hall，1953；Stokes，1948；Gould，1971)。提出了一种方法能从衍射线形状分析线增宽并分辨晶体尺寸效应和晶格应变(Hall，1949；Willimisen 和 Hall，1953；Warren 和 Averbach，1950)。Thompson 等人(1986)开发了一种结构精修程序，可以分析各向异性增宽，由此可以按 Hall(1949)和 Willimisen 和 Hall (1953)的方法去应用 Rietveld 法。这个模型得到的结构例子如图 13-8 所示。Lartigue 等人(1987)使用相似方法重新检查了 $LaNi_5D_7$ 的衍射资料，所得结果与 Thompson 等人(1986)发现的结构相似。在这项工作中，Lartigue 等人(1987)使用 Warren 和 Averbach (1950)的方法来分析各向异性的线增宽。

• p. 354 •

$TiFeD_{1.9}$ (γ-氢化物)的结构最初测定为是具有空间群 *P*2/*m* 单斜晶形，由此产生许多有关其结构的讨论(参看 Schefer 等，1979；Thompson 等，1979；1989；Schäfer 等，1979，

1980；Fischer 等，1987；Fruchart 等，1980）（参看图 13-6）。Fischer 等人（1987）报告了 γ-$TiFeD_{1.9}$的结构是具有空间群 *Cmmm* 的斜方晶形。Thompson 等人（1989）用修正的 Rietveld 法测定了这个材料的晶体结构，并用相似的方法分析了 $LaNi_5D_7$（Thompson 等，1986）。他们发现 γ-$TiFeD_{1.9}$（在他们的报告中归为 τ-氢化物）在（110）面内大量存在孪晶，进一步证实 Fischer 最早指出的空间群 *Cmmm* 斜方晶结构。他们应用 Rietveld 法分析了晶体结构，认为是由于微孪晶化的原因使线增宽，这是目前发展出的可以测定更复杂和"更真实"的晶体结构的技术。

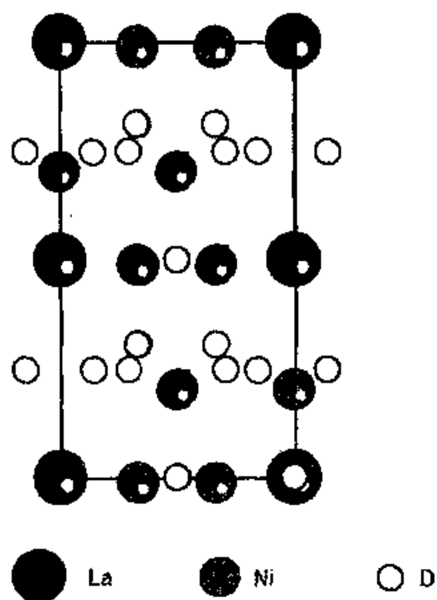


图 13-8 $LaNi_5D_7$ 的晶体结构，由 Thompson 等人（1986）的精修结果而得，示出沿（100）面的投影

Gavra 等人（1979）在 Mg_2NiH_4 中发现 508K 有一个相变：高温相是简单的 CaF_2-型立方晶格，低温相是一个畸变的立方结构（Gavra 等，1979）。当用 X-射线或中子衍射法研究时，低温相结构各不相同，特别是低温相的数目也不清楚（Ono 等，1982；Noréus 和 Werner，1984）。Noréus 和 Werner（1981）报道，低温 Mg_2NiD_4 相的金属原子结构是具有 *Cm* 空间群的单斜晶形。Hayakawa 等人（1984）发现用机械碾磨时，两个低温相间发生相变，占优势的低温相金属原子结构是空间群为 *Cc* 的单斜晶形。Noréus 和 Werner（1984）用中子衍射测定证实可用空间群 *C2/m* 来描述这个结构。而 Soubeyroux 等人（1984）报告这个空间群是 *Cc*。

• p. 355 •

Zolliker 等人考虑到各向异性线增宽作用和微孪晶化，分析了有关 X-射线（Zolliker 等，1986a）和中子衍射图的低温相（Zolliker 等，1986b）。他们假定平面缺陷的存在是沿着 *c* 轴并平行于（001）面随机发生。他们引入了缺陷概率参数 *α*，以帮助解释各种报道的低温 Mg_2NiH_4 相的结构差异。当将这个参数 *α* 用到具有空间群 *C2/c* 的特定单斜晶模型时，以前报告的衍射图可以非常漂亮地再现出来（Zolliker 等，1986a）。Zolliker 等人（1986）也报告了用 TOF 中子衍射测量低温相结构，分析了氘在晶格中的位置，这些结构包括在表 13-4 中。

Akiba 等人发现，在 $LaNi_5$-氢系统中，温度高于 353K 时会产生如 $LaNi_5H_3$ 的中间氢化物相（Hayakawa 等，1988；Akiba 等，1989）。他们使用增压中子衍射样品室，用高分辨 TOF 衍射仪所获得的衍射图在测量期间"俘获"中间相（Hayakawa 等，1988）。$LaNi_5H_3$（$LaNi_5D_3$）的精修结构的详情见图 13-9。对 $LaNi_5$ 而言，$LaNi_5D_3$ 的金属晶格没有变化，氢原于占据两个位置，即

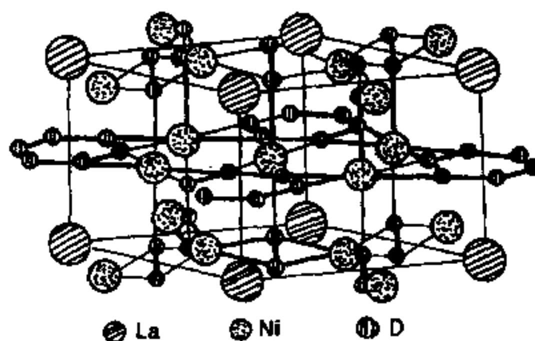


图 13-9 $LaNi_5H_3$ 的晶体结构

沿着基面以及在 $z=0.5$ 的面，比例为 3∶1，这个结果与形成完成的氢化物 $LaNi_5D_7$ 大不相同。

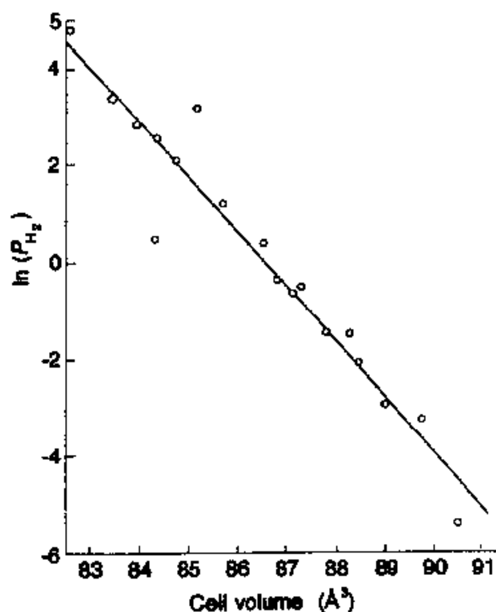


图 13-10 AB_5 型 IMCs 中单胞体积与氢的平衡态压力之间的关系(Mendelsohn 等，1977)。[得到 Nature，Vol. 269(1977)，p. 46 的允许而重印，版权属 Macmillan Magazines Ltd.]

13.4.6 晶体结构与热力学性质的关系

可以从晶体结构数据按经验规律预测三元氢化物的热力学性质。最简单的例子是 IMCs 的晶胞体积和平衡氢压的关系。在 AB_5 型系统中，平衡氢压与合金晶胞体积呈线性关系，如图 13-10 所示(Mendelsohn 等，1977)，但是也有例外，如 $LaPt_5$ 系统(Chung 等，1980)。也有一些报告指出 IMCs 的稳定性随间隙尺寸增加而增大(Lundin 等，1977)。然而，使用这些模型直接与另外 IMC 系统比较是不可能的。也就是说，AB_5 合金氢化物的稳定性不能与 AB_2 合金氢化物比较。多于两个氢化物相的系统中没有发现上述这种关系。

• p. 356 •

结论是：晶体结构是决定 IMCHs 稳定性的最密切的因素。但是在结构参数和形成焓之间没有直接关系。

13.5 动力学与表面分析

13.5.1 动力学

13.5.1.1 引言

IMCs 与气体氢的直接反应是固相气相反应，与均匀反应的一些概念并不同。首先，"边界"的存在影响反应动力学和反应机制，氢气仅仅存在于 IMC 的表面(Flanagan，1978)，一个氢分子(H_2)首先吸附在表面上，分裂成两个氢原子(H)，然后氢原子扩散到 IMC 体内，并形成氢化物。因而这个表面(边界的一种)在反应过程中非常重要。正像前面提到的，IMC 由小颗粒组成(看 13.2.3.1 节)，同时反应过程在每个颗粒的里面，表面上的氢原子扩散到颗粒内部，与金属原子反应，在某些情况下，反应受存在于氢化物层和金属原子之间的界面控制(Ishido 等，1978；Rudman，1979)。

从理论上讲，由于分子在液相和气相中移动是强有力的，所有原子应以相同的方式开始均相反应；与此相反，固相-气相反应开始往往发生在能够迅速形成反应的固体的特殊部位，如晶界、晶体缺陷和杂质。由于所有固体原子被束缚在给定位置上，对反应的贡献不相等，这是固相-气相反应的第二个重要性质。因此，在许多情况下，一个简单动力学方程不能描述反应。制备方法、活化过程、IMC 样品的过去的历史都足以影响反应动力学，因为它们决定了粒子尺寸、缺陷数目和尺寸以及在界晶中沉淀物种类和性质(Boulet 和 Ger-

ard,1983;Mintz 和 Bloch,1985)。虽然知道微结构决定了材料反应动力学和反应机制,但到目前为止,有关 IMCs 微结构和反应动力学的关系研究甚少。

· p. 357 ·

如前所述,活化了的 IMC 呈很细的粉末状,热导值低,因此,有效除去反应热是极重要的,换句话说,反应率主要取决于热传递过程。然而,实际上氢化使用的反应器热传导并不高,所以几乎所有情况下,反应率受热传递所控制(Rudman,1983)。目前普遍所得到的反应动力学是综合反应率,包括来自内禀反应率和热传递率两者的贡献,并且主要受 IMCs 微结构的影响。本章将对测定方法、反应率的分析和所得到的一些实验结果进行讨论。

13.5.1.2 *反应动力学测量*

等体积法

应用 Boyle-Charles 定律,起反应的氢量可以通过已知体积中氢压增减来计算。图 13-11表示用来测量反应率的容器[事实上给出的反应容器是日本工业标准(JIS)推荐的标准反应器]。反应器用铜板制作是为了保持良好的热导率。这个方法使用方便,因此被广泛应用。反应率一般受周围氢压的控制,此方法中氢压往往随反应时间变化,致使分析反应率变得更为复杂些。

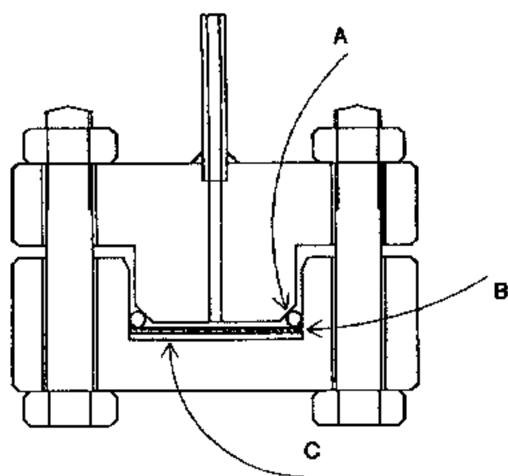


图 13-11 一种用来测量反应率的典型容器的示意图。反应器用铜制作,它适用的最高温度和压力分别是 473K 和 3MPa;A,密封圈;B,过滤器;C,样品

微天平法

通过微天平测量 IMCs 与氢反应的重量变化(Boulet 和 Gerard,1983)。由于天平的死体积(大于几升)与 IMC 的量(1—500mg)相比常常相差很大,这个类型的仪器可视为恒压反应器。用此方法得到的反应率不受压力变化影响。然而,实际的反应开始点是不清楚的,比如氢压突然地和较大的变化,都在设备中产生噪声,此外,加热器的灵敏度尚未高到足以清楚地鉴别反应中发生的温度和压力变化。

· p. 358 ·

示踪分析法

氚是氢的放射性同位素,可以通过探测器精确地测量放射性水平而得到存在于 IMCHs 中的氚量,因此反应率能够从测定 IMCH 中氚量随时间变化来计算(Sicking 和 Magomedbekov,1982)。Katz 等人(1978)通过监测固体中放射性氚量的下降而了解到 UT_3 的分解,发现反应率依赖于扩散,也受氚化物样品颗粒尺寸的影响。

磁学测量法

当 IMCs 的磁学性质与相应氢化物的磁性不同时,氢化反应可以通过磁化率来测量。如后面所述(看 13.7.2 节),许多铁磁的 IMCs 吸氢后形成顺磁的氢化物,而氢含量能够从磁学测量来计算,例如 Schenk 和 Bauer(1979)用磁学测量研究了 Mn-Ni 合金的氢吸附。

衍射测量

氢化物形成能够用X-射线或中子衍射测量来监测。在ILL的D1B衍射仪(见13.4.2节)常常用于"动力学测量",因为它有一个位置灵敏探测器,扫描整个衍射图只需几分钟(Pannetier,1986)。

13.5.2 反应动力学分析

在固态反应中,常用已经反应了的材料比份作为参数来表示初始固体物质浓度的变化,假如参数 α 代表被反应材料量与整个材料(即材料原始数量)的比率,则固态率方程式通常表示为:

$$F(\alpha) = kt \tag{13-11}$$

这里的 k 和 t 分别为反应率常数和反应时间。历史上常用测量重量的方法来研究无机盐分解的气相-固相反应率,像碳酸盐和草酸盐。这样的数据用参数 α 分析非常方便,因为它很容易从观察到的重量变化来计算。表13-5给出了用来研究固-气相反应的各种反应率的方程式,包括实际观测的和理论推导的。通常,反应机制可通过比较观测到的比率与表中方程式给出比率来分析(见Sharp等,1966)。Hancock和Sharp(1972)提出了分析反应机理的非常方便的方法。表13-5中方程式(13-12)是著名的Avrami-Erofeev式:

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^m) \tag{13-12}$$

这里 m 用于代替 l_0 由式(13-12)可以推导出:

$$-\ln[\ln(1-\alpha)] = \ln B + m\ln t \tag{13-13}$$

这里 B 和 m 是常数。已经发现在表13-5中所有列出的方程式,当 $0.15<\alpha<0.50$ 时也可用方程式(13-13)来表达。

表13-5 用于分析气相-固相反应的各种反应率表达式的一部分

Type of reaction	Equation	Reference
Branching reaction	$d\alpha/dt = A + B\alpha^n$	Hinshelwood and Bowen(1920)
Nucleation and growth processes	$\alpha = k\, t^n$	Hashimoto(1961)
	$\alpha = 1-\exp(-Bt^l)$	Avrami(1939),Erofeev(1946)
Autocatalytic reaction	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] = k(t-t_c)$	Prout and Tompkins(1944)
Order of reaction	$\alpha = kt$	Hofer et al. (1950)
	$d\alpha/dt = k(1-\alpha)$	Brindley. (1959)
Phase-boundary-controlled reaction	$1-(1-\alpha)^{1/n} = kt/r_0$	Mampel(1940)
	$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt/r_0$	Fahim and Kolta(1970)
	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt/r_0$	Ball and Norwood(1969)
Diffusion-controlled contracting reaction	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt/r_0$	Jander (1927)
	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$	Ball and Casson(1973)

表 13-6　式(13-13)中的 m 值和对应的反应率方程

Rate equation	m
$\alpha^2=kt$	0.62
$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=kt$	0.57
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$	0.54
$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}=kt$	0.57
$-\ln(1-\alpha)=kt$	1.00
$1-(1-\alpha)^{1/2}=kt$	1.11
$1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$	1.07
$\alpha=kt$	1.24
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}=kt$	2.00
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}=kt$	3.00

用表 13-6 并联系方程式(13-13),对适当的 m 值就可以得到与观察数据符合很好的反应率方程。这个过程对分析表现出诱导期的系统,以及对那些不能确切测量反应开始时间的系统特别有效。

· p. 359 ·

Hancock 和 Sharp(1972)方法适合于研究 IMCHs 的分解,特别是在真空或不存在氢的条件下。然而当形成氢化物时,氢气必须存在,在这种情况下,在反应动力学测量中,氢压是一个重要因素(Flanagan,1978)。通常预期有三种压力相关性。有效氢压,即"反应驱动力",并不是氢的分压,而是环境氢压与平衡氢压之差,如下所示:

$$\Delta P = P_{H_2} - P_e \tag{13-14}$$

这里的 P_{H_2}和 P_e 分别是系统中的氢压和反应温度时的平衡氢压。可得到三个典型反应率表达式:

$$\frac{dn}{dt} = A\Delta P \tag{13-15}$$

$$\frac{dn}{dt} = A\Delta P^{1/2} \tag{13-16}$$

$$\frac{dn}{dt} = A\Delta P^0 \tag{13-17}$$

· p. 360 ·

这里的 n 表示已经反应的合金部分,A 是常数。氢化物形成的反应图解如图 13-12 所示,氢压与氢原子浓度关系由 Sievert's 定律给出:

$$[H(a)] = K_a K_p \sqrt{\Delta P} \tag{13-18}$$

这里$[H(a)]$,K_a 和 K_p 分别代表吸附氢量、吸附氢分解常数的平方根和气体氢吸附常数的平方根。式(13-15)是该系统的一级反应率方程式。反应的一级动力学指出决定反应速率的步骤,不是氢分子分解,就是一种反应速率与$[H(a)]^2$ 成比例的过程。在式(13-16)中,反应率与存在表面的氢原子浓度成比例。式(13-17)表示零级速率方程,是气相-固相反应的特殊形式。这个关系指出,表面氢原子数不受氢压 ΔP 影响。因此,这里介绍的吸着过程是一种包括氢吸附和即使在非常低的氢压下,表面完全由氢原子所覆盖的过程。

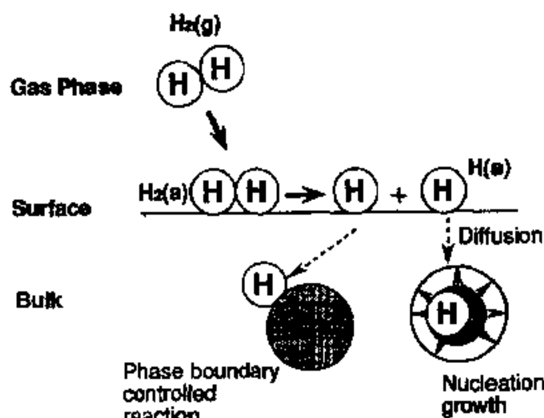


图 13-12　在形成三元氢化物时合金和气态氢之间反应的示意图

13.5.3 某些系统的反应动力学

13.5.3.1 $LaNi_5$-H_2 系统

Tanaka 等人(1977)报告了用氢气和已活化的 $LaNi_5$ 粉末的动力学和反应机理，并测量了粉末样品平台区域的反应率(即这里为 α 相和完全氢化物相共存)，获得如下三个特征：

—— 反应率和氢压(ΔP)成比例；

——反应率不依赖于合金的氢含量；

—— 吸附和解吸反应率彼此相等。

在这种情况下，反应率可用下式表示：

$$\frac{dn}{dt} = k|\Delta P| \tag{13-19}$$

由此可见，反应率仅依赖于氢压 ΔP。他们指出这一现象不能用通常的化学过程解释，并且断定在这个反应中决定反应速率的步骤不是化学过程，而是物理过程，如同氢气通过合金非常细微孔的扩散那样。

13.5.3.2 Mg 和 Mg 基合金

金属镁所形成的稳定氢化物 MgH_2 及其分解已经有详细的研究(Stander，1977a，b；Mintz 等，1978)。Stander(1977a，b)报告了用热重法研究 MgH_2 的形成和分解反应率的结果，该系统的反应率可用下式表示：

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \tag{13-20}$$

这里的活化能为 96kJ(mol H_2)$^{-1}$。(13-20)式指出，Mg 和氢之间反应的决定反应速率的步骤是金属和它的氢化物之间存在的边界位移。

· p.361 ·

Mintz 等人(1978)用恒溶法测量了反应率，这个反应率表达式可写成：

$$kt = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} \tag{13-21}$$

这表明反应受氢原子三维扩散过程控制。

结论是在 Mg-H_2 系统中，决定反应率的不是成核过程，而是氢扩散的边界移动。

镁镍合金有望在较高的操作温度下用于吸氢。对于 Mg-Ni 合金系统测定的反应率要比单独纯 Mg 的高，在足够高的温度下使其适合各种实际应用。

在 Mg_2-Ni-H_2 系统中 n(H/M)的微小变化表明在吸附反应中的两个不同阶段(Nomura 等，1979，1981)，第一阶段反应率非常快，持续不到几分钟。这部分反应的氢量(Δn)可由下式给出：

$$\Delta n = k\Delta P(n_s - n) \tag{13-22}$$

这里 n_s 是常数(吸附和解吸的值分别为 3.4 和 4.1)，k 是比例常数。Nomura 等人(1979，1981)给出第二阶段反应率表达式：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k\Delta P}{t} \tag{13-23}$$

第一阶段反应的氢量正比于没有反应的 IMC 量，表明后者的行为是作为反应的催化剂，

即反应第一阶段仅仅对材料的有限部分起作用(围绕催化剂的有限部分);第二阶段则受通过IMC与它的氢化物界面的氢扩散所控制(Akiba等,1980,1982)。

Mg-10wt.% Ni不是一种IMC,而是金属镁和由低共熔Mg和Mg_2Ni组成的混合物(Hansen,1959)。对于这个系统,反应率由下式表示(Akiba等,1980,1982):

$$\frac{dn}{dt} = k\Delta P^{1.25} \tag{13-24}$$

这个反应似乎表示为一级动力学,但是也存在其他过程影响反应率的可能性。

13.5.4 表面分析

13.5.4.1 引言

应用电子能谱技术,如X-射线光电子能谱仪(XPS)和俄歇电子谱仪(AES),可以分析IMCs和它们的氢化物的表面(Schlapbach等,1980a;Malinowski,1983)。XPS技术可用于作元素分析以及测定每个元素的氧化态,通过测谱峰的化学位移来研究氧化态是这个技术最重要的特点。虽然AES对元素分析比XPS有较高的灵敏度,但用AES方法不能分析元素的氧化态。正如前面所提到的,IMC表面会形成固相与气相的界面,这在固相与氢气反应中起着重要作用。

· p. 362 ·

电子能谱技术通常用来研究材料的电子结构,有关这方面的研究成果将在13.6.2节中详细讨论。本章将简要地评述由XPS和AES技术获得的表面分析研究结果。

13.5.4.2 $LaNi_5$-H_2系统

Schlapbach及其同事们用XPS和磁学测量(Siegmann等,1978),以及用XPS和AES(Schlapbach等,1979a)研究了多晶$LaNi_5$表面。如图13-13所示,插入在$LaNi_5$表面上的La的氧化态(即在超高真空中未经预处理的样品)与$La(OH)_3$相同,也就是说La不再是金属态。在表面上La与O的原子比为1∶10。通过C_{1s}谱的化学位移来确定过剩的氧与碳反应形成碳酸盐和其他含氧化合物。与此相反,即使样品暴露在空气中,90%多的Ni仍

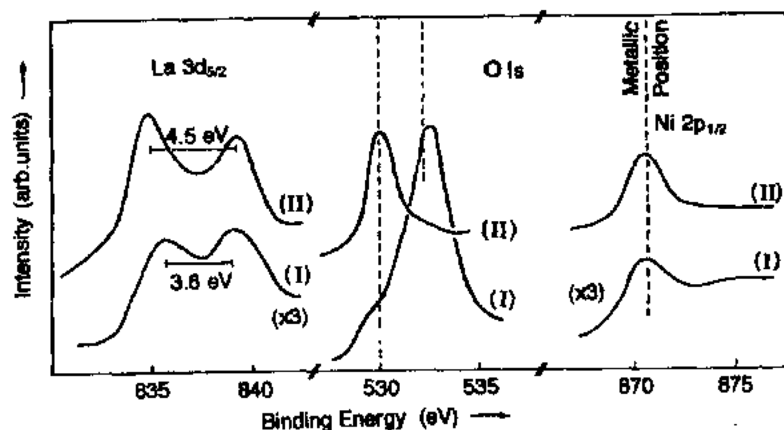


图13-13 $LaNi_5$的X射线光电子发射谱,给出$La3d_{5/2}$,O1s和$Ni2p_{1/2}$:I,"插入"的样品;II,溅射和退火的样品。从Schlapbach等人(1979a)处得到允许而复制

保持金属状态(Schlapbach 等,1979a)。

用 AES 测量的 La,Ni 和 O 的深度剖面见图 13-14 所示(Schlapbach 等,1979a)。La 浓度在表面以下 15Å 处为最大深度(用 10Å/min 的溅射率),Ni 浓度从表面到体内按 Ni/La 比 1.3 而单调地增加,氧的浓度剖面与镧相似,从而认为形成了氢氧化镧或氧化镧。Siegmann 等人(1978)的结论是,La 原子从体内偏析到表面,与氧反应生成氧化物或氢化物,而镍保持金属态。换句话说,由于 La 被空气和湿气腐蚀所氧化,从而阻止 Ni 的进一步氧化。为了获得更好的动力学,Ni 在氢反应中作为催化剂必须保持其金属态。Siegmann 等人(1978)介绍并描述了所谓"自恢复"现象。"自恢复"作用在 Mg 基合金系中已经被观测到(Schlapbach 等,1979b,1989a),但是在 TiFe 合金系中却没有,这是由于 Ti 从体内到表面的偏析很低,Fe 又很快地被空气氧化(Busch 等,1979)。

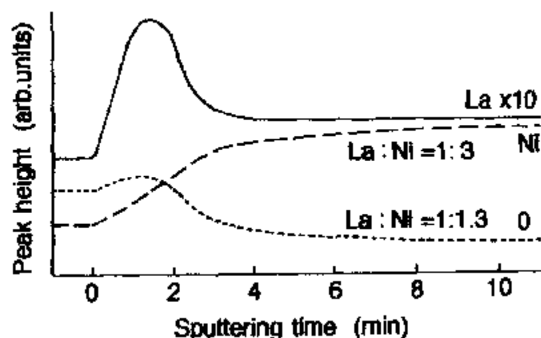


图 13-14 $LaNi_5$ 的俄歇电子谱,给出样品的深度上的剖面,它在空气中暴露了 48 小时;溅射率 10Å/min。得到允许从 Schlapbach 等(1979a)复制

• p. 363 •

Meli 和 Schlapbach(1991)研究了用作镍-氢可充电电池的 IMC 电极表面,发现与 KOH 溶液接触的 $LaNi_5$ 表面覆盖了一层厚度 1200Å 的表层,在最表层(深到 20Å),La 和 Ni 两者形成氢氧化物,次内层 Ni 呈金属态,而 La 保持为氧化物。

13.5.4.3 Mg 基系统

Schlapbach 等人(1979b)也发现了发生在 Mg_2Ni 合金中的"自恢复"现象。在该系统中,表面主要覆盖了氧化镁和金属镍,金属镍颗粒在氢化和脱氢过程中起催化作用。

Mg 基合金贮氢量大,它的氢化物比稀土系和 Ti-Zr 基 $IMCH_s$ 系氢化物更稳定(见表 13-2)。由于 Mg 基氢化物平衡压力非常低,在室温下空气中是稳定的,它的分解率小到可以忽略(Ishido 等,1986)。上述特性有利于用作氢的贮存和运输(Ishido 等,1986)。为了评价 Mg 基吸氢合金对空气的作用,Akiba 和 Ono(1986)研究了氢活化了的镁的表面。图 13-15 给出了 Mg 和 MgO 的 C1s 的 XPS

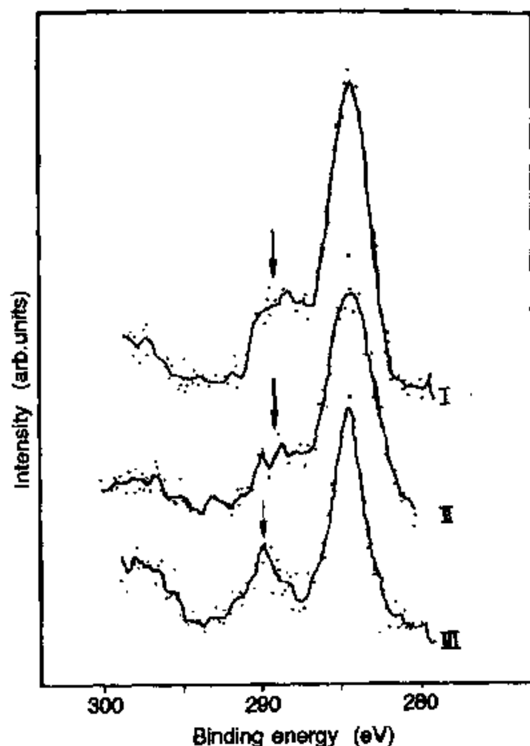


图 13-15 镁和氧化镁的 C1sX 射线光电子发射谱:I,暴露于 CO_2 和空气后的 Mg;II,暴露于空气后的 Mg;III,在空气中保存的 MgO(Akiba 和 Ono,1986)

谱，结合能 289eV 附近的峰(箭头指的)是碳酸盐的谱峰，Mg2p 的 XPS 谱显示，Mg 被氧化到正二价。结论是在表面上的镁首先氧化，而后与空气中 CO_2 作用生成碳酸镁，并依照：



$$Mg + 1/2O_2 \longrightarrow MgO \tag{13-25a}$$



$$MgO + CO_2 \longrightarrow MgCO_3 \tag{13-25b}$$

用测量体积的方法可以估计碳酸盐表层厚度，Ishido 等人(1986)发现是双层。

• p. 364 •

Selvam 等人(1989，1990a，b)也研究了 Mg 基和其他吸氢合金的表面，确认了由反应式(13-25a，b)所表示的表面反应。

13.6 三元氢化物的电子性质

13.6.1 引言

几个典型的三元氢化物如 $LaNi_5H_7$，TiFeH，$TiFeH_2$，Mg_2NiH_4，Mg_2CoH_5 和 Mg_2FeH_6 的电子能带计算已由 Gupta 和他的同事们完成。此外，也试用了各式各样的实验方法，但只有几种氢化物的电子结构令人满意。所谓“经典方法”(见 Gupta 和 Schlapbach，1988)，常用的包括低温热容量、电导、磁化强度、ESR、NMR、Mössbauer 谱等，但是这些方法尚不能提供完整的电子结构信息。其中低温热容量法是测定氢化过程中在 Fermi 能 E_F 处态密度(DOS)总的变化的方便方法。另一些可供选择的方法，像光电子谱(PES)，包括紫外光电子谱(UPS)和 X-射线光电子谱(XPS)以及各种改进方法，用于探测占有态和非占有态的宽度和位置，在 E_F 上的态密度和芯能级的漂移等基础研究(Schlapbach 等，1984)。然而，PES 技术需要超高真空来确保非常清洁表面，因此，难于应用到大多数三元氢化物。尽管如此，用这种方法已经成功地研究了几种 Mg 和 Zr 基的三元氢化物。Gupta 和 Schlapbach (1988)就理论和实验结果广泛评论了三元氢化物的电子结构。Buschow (1984a)，Wiesinger 和 Hilscher(1988)提供了这些材料电导率的概要介绍。

13.6.2 电子结构

13.6.2.1 $LaNi_5$ 氢化物

对化合物 $LaNi_5$ 的能带结构第一次是用 APW(augmented plane wave)方法进行计算的(Malik 等，1982)，而后，Gupta(1987)用递归(recursion)方法研究了 $LaNi_5$ 及其氢化物 $LaNi_5H_7$ 两者的带结构(见图 13-16)。该方法的优点在于能应用相对“复杂”结构的晶体，尽管它不能十分详细地提供带结构的基本特性。

• p. 365 •

镍占位处(在 $LaNi_5$ 中有二个)有一个局域的态密度，具有主要是 3d 特性的狭的强峰，加一个较宽的 s 带，3d 带宽度约 3.2eV。La5d 带的主要部分(在 $LaNi_5$ 中有一个 La 的位置)偏离 Ni 的 3d 带，3.0eV 宽。还有一个附加结构出现在主 Nid 峰上面和主 La5d 带下面，这是 Ni-La 相互作用的结果，La 与 Ni 原子间的结合导致杂化而不是电荷转移。

在 Nid 能带快速降低的部分，Fermi 能 E_F 是局域的，计算出来在 E_F 处态密度相当于

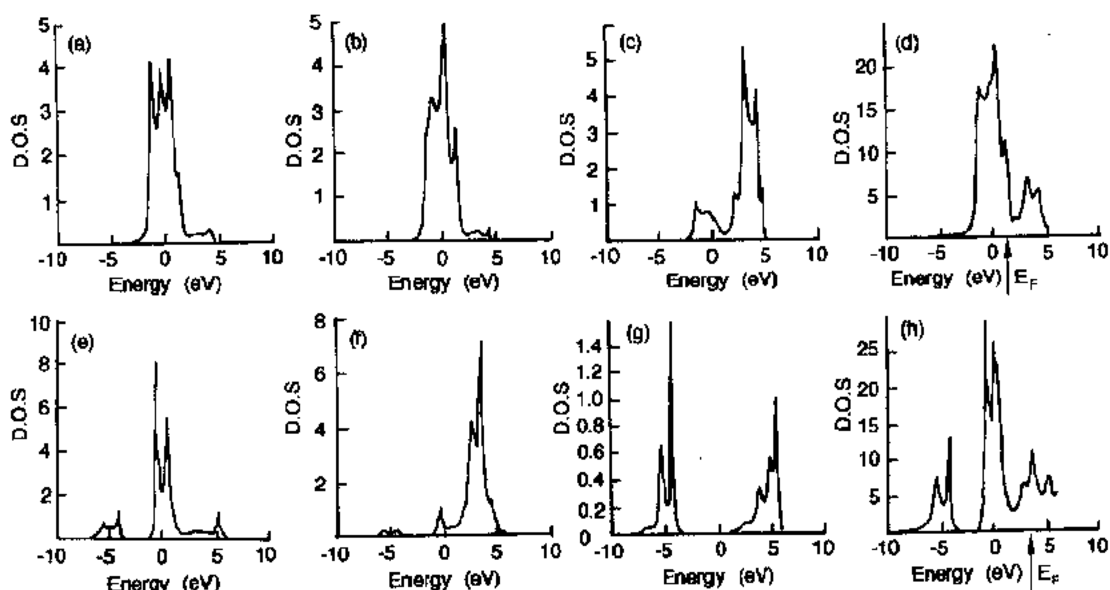


图 13-16 态密度图：(a)—(d)为 $LaNi_5$；(e)—(h)为 $LaNi_5H_7$。其中(a)—(c)分别是在 Ni_I，Ni_{II}和 La 晶位上的 $LaNi_5$ 的 d-型态密度(是指每个 eV 和每个 Ni 或 La 原子的态)；(d)是 LaNi 的总态密度(是指每个 eV 和每个分子式单元的态)；(e)—(g)是 $LaNi_5H_7$ 分别在 Ni_{II}，La 和 Ni_2La_2 配位下的四面体 H 位处的态密度(是指每个 eV，每个 Ni，La 或 H 原子的态)；(h)是 $LaNi_5H_7$ 总的态密度。得到允许从 Gupta(1987)处复制

电子比热系数 γ，等于 $28mJ(mol)^{-1}K^{-2}$，在这里 La 的状态的贡献几乎是零。这个 γ 值表现在态密度上是 E_F 处为大的值，与热容测量法获得的实验值非常一致，如 34.3(Nasu 等，1971)，36.5(Takeshita 等，1980)和 $42.6mJ(mol)^{-1}K^{-2}$(Ohlendorf 和 Flotow，1980a，b)。

Schlapbach(1981)，Fuggle 等人(1983)，Hillebrecht 等人(1983)和 Weaver 等人(1982)用 XPS 测量 $LaNi_5$ 价带和芯能级的结果显示电子结构具有如下特性：首先，价带主要包括 Ni3d 态，约 3.2eV 宽；第二，由于 La-Ni 的相互作用，谱上有一个结构，在 La 与 Ni 合金化后 La3d 和 Ni2p 芯能级峰位没有影响。因此，La 与 Ni 原子通过杂化互相结合，没有电子转移过程。试验结果与理论预言完全一致(见 Gupta，1987)。

• p. 366 •

Lartigue 等人(1985)和 Thompson 等人(1986)基于晶体结构分别提出 $LaNi_5H_7$(见图 13-16 e-h)的能带结构计算结果(表 13-4)。在这些结构中，Ni 原子占据三个典型位置，氢原子占据八面体和四面体位置。不同位置镍的局域态密度彼此基本相似，但变狭了，从 $LaNi_5$ 的 3.2eV 到它的氢化物小于 2.5eV。这是由于晶格膨胀和 Ni 与氢的相互作用影响所致。如通常观察到金属氢化物那样，Ni-H 结合能带的形成也是由于它们的相互作用(位于 Nid 带中心 5eV 以下)，它由 Nid 态的最低部分和 H 的 s 态部分组成。在 La 位置态密度曲线中，在低能端有一个结构，这是因 La-H 键合所形成，但非常弱。这意味着氢原子与镍原子键合占优势，尽管 La 与 H 有较强的亲和力。结构的峰高由于较大的晶格膨胀导致 La 与 Ni 相互作用减弱，使从 $LaNi_5$ 到 $LaNi_5H_7$ 中 La 与 Ni 相互作用下降。在低能量上氢位置对局域态密度的贡献是源于 Ni-H 相互作用和 La-H 相互作用较弱的贡献。这个带位

于大约 5eV，包括与氢原子键合 s 态相对应的非键态。

$LaNi_5H_7$ 的 Fermi 能 E_F 比 $LaNi_5$ 合金的能量高，并且落在 La 位置的上升部分。相应之下，有 E_F 上态密度保持一样大，这个结果与热容量测量所获得的结果非常一致，也就是 γ 从 $LaNi_5$ 的 42.6mJ $mol^{-1}K^{-2}$下降到 $LaNi_5H_{6.3}$的 40.4mJ $mol^{-1}K^{-2}$(Ohlendorf 和 Flotow，1980a，b)。一般认为这些金属氢化物的稳定性取决于氢-金属键合时电子态下降的放热贡献，与提供氢的部分电子的 E_F 位移的吸热贡献相平衡(Gupta 和 Schlapbach，1988)。

已知化合物 $LaNi_5$ 是 Pauli 顺磁性。吸氢后，发现在 4.2K 时，$LaNi_5$ 的磁化率从 $4.6\times10^{-2}JT^{-2}g^{-1}$下降到 $LaNi_5H_{6.0}$的 $1.3\times10^{-2}JT^{-2}g^{-1}$(Schlapbach，1980)；和 $LaNi_5$ 的磁化率从 $5.25\times10^{-2}JT^{-2}kg^{-1}$下降到 $LaNi_5H_{6.9}$的 $1.05\times10^{-2}JT^{-2}kg^{-1}$(Palleau 和 Chouteau，1980)。磁化率的下降归结于 Stoner 增强因子的急剧下降，而不是 E_F 态密度的下降(Schlapbach，1980)。

用 Mössbauer 谱测量了 $LaNi_{4.9}Fe_{0.1}H_x$(x=1--6.7)中 ^{57}Fe 核和 $LaNi_{4.7}Sn_{0.3}H_x$(x=0—6)的^{119}Sn 核(Oliver 等，1983，1985)。试验发现吸氢后引起 Fe 核的异构位移(IS)很小，而 Sn 核的 IS 未出现变化。观测的结果认为，氢和稀土元素间的相互作用要比氢和过渡金属的相互作用大得多。到目前为止，由于材料在真空中脱氢很快，而真空又是谱仪操作必不可少的基本条件，因此，用 XPS 或 UPS 研究 $LaNi_5$ 氢化物的电子结构并不成功。

• p. 367 •

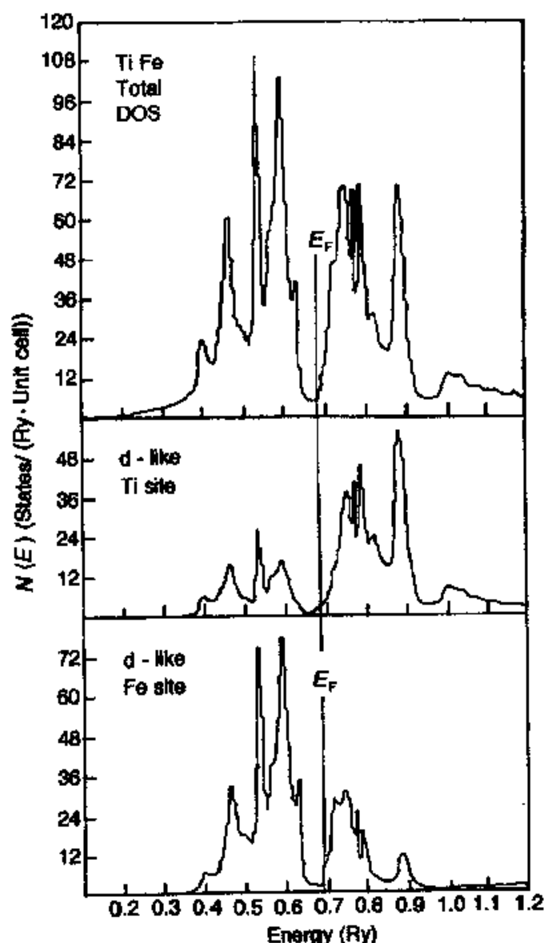


图 13-17 TiFe 的总电子态密度和类 d 电子态密度(1Ry=13.6eV)。得到允许从 Papaconstantopoulos(1975)处复制

13.6.2.2 TiFe 氢化物

化合物 TiFe 具有立方 CsCl-型 b.c.c. 结构，与金属 Cr 具有相同的电子性质。许多作者(Yamashita 和 Asano，1972；Papaconstantopoulos，1975；Moruzzi 等，1983；Schadler 和 Weinberger，1986；da Silva 等，1987)计算了 TiFe 的电子结构，并报告了几乎相同的态密度曲线(见图 13-17)。Fermi 能级 E_F 位于态密度曲线的谷部，将金属-金属键与金属-金属非键分隔开(如同在金属 Cr 中观察到的那样)。前面带是占有带，主要是 Fed 态，后面带主要是 Tid 态，所占据带宽为 6.5eV，在 E_F 上态密度相当于电子比热系数 γ，0.53mJ $mol^{-1}K^{-2}$(Papaconstontopoulos，1975)或 1mJ $mol^{-1}K^{-2}$(Yamashita 和 Asano，1972)。由 Weaver 和 Peterson(1980)及 Motta 等人(1983)测得的 TiFe 光电子谱与理论论断相一致。

在 $TiFeH_{1.0}$氢化物中(β 相)氢原子位于

靠近 Fe 原子处(d_{HFe}=1.579Å),氢原子离 Ti 原子距离要大(d_{HTi}=2.163Å)(Thompson 等,1978)。Gupta(1982a)报告用 APW 法计算 DOS 曲线,如图 13-18a 所示。在中心值 E_F 以下 9eV 由于金属-氢相互作用形成了新的结合态(实际上包括二个带)。在松饼盒状氢和金属球内的态密度的角动量部分表明,在结合能带中 Fed 的贡献要比 Tid 的贡献大,尽管 H 表现出 Ti 比对 Fe 有更大的化学亲和力。这是因为 H 更靠近 Fe 所致。氢吸附后的晶格膨胀导致态密度沟槽变狭,因此,造成金属-金属键合变弱。金属-氢的键合能带是由纯 TiFe 合金中已经充填的态所形成的,它因氢势而降低。由于对 TiFe 合金中是空的附加态。在氢化物中则低于 E_F 值,比氢原子少一个电子,必须在 d 带的顶部找到个位置对应。相应地,E_F 位移到较高的能量,与 TiFe 相比,现在将位于谷部区域上面。在 E_F 处的态密度就相应于电子比热系数 γ,对非相互作用模型为 2.02mJ $mol^{-1}K^{-2}$,比 TiFe 大 2—4 倍。

· p. 368 ·

$TiFeH_2$(γ 相)的态密度曲线(见图 13-18b)表明,金属-氢键合结构在宽度和强度上有所增长,这个结构包括四个带。此外,这些带由于与金属 d 态杂化。$TiFeH_2$ 的 E_F 位于态密度曲线谷上面(见 TiFeH),得出 1.93mJ $mol^{-1}K^{-2}$的 γ 值。

Papaconstantopoulos 和 Switendick(1982)完成了 $TiFeH_x$($x\leq1$)非化学计量对能带结构影响的理论研究。他们认为刚带模型能够用于靠近 E_F 的态,并且给出对态密度 $N(E_F)_{1.0}>N(E_F)_{0.9}>N(E_F)_{0.0}$和 $E_F(x=1.0)>E_F(x=0.9)>E_F(x=0.0)$。

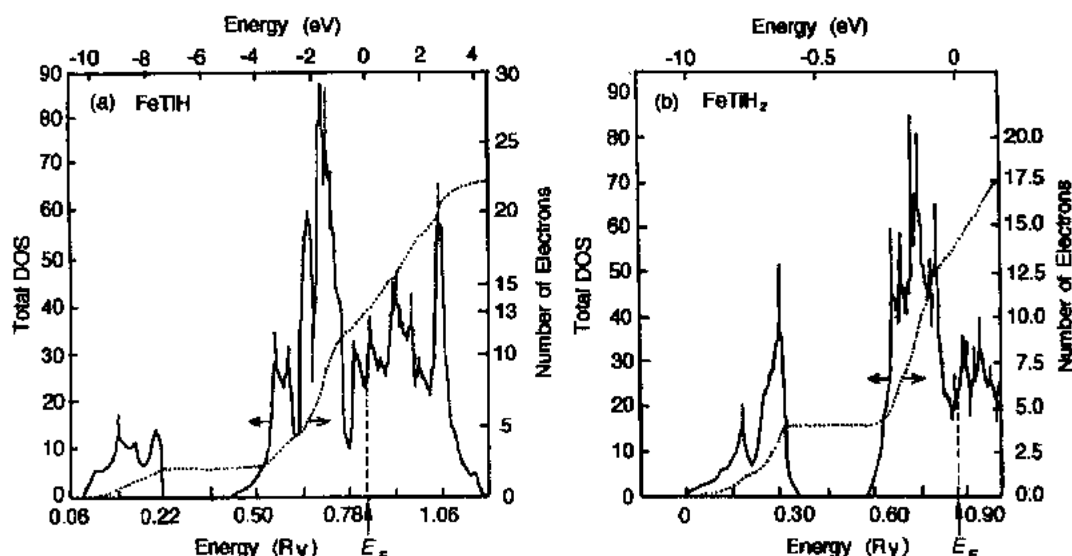


图 13-18 总态密度和总电子数:(a)TiFeH(β 相);(b)$TiFeH_2$(γ 相)。态密度的单位分别用每个里德伯的自旋数和每个氢化物分子式单位的自旋数表示。得到允许从 Gupta(1982a)处复制

电子比热测定(Hempelmam 等,1978)也证实 $TiFeH_x$(氢组分不知道)的氢化使 E_F 处的态密度增加,在该工作中 γ=1.01mJ $mol^{-1}K^{-2}$。TiFe 的室温 Pauli 顺磁的磁化率 χ 介于 3 4×$10^{-2}JT^{-2}kg^{-1}$之间(Schlapbach 等,1980b)。另一方面,室温下 $FeTiH_{10}$的本征磁化率等于(7.5±1)×$10^{-2}JT^{-2}kg^{-1}$,$TiFeH_{1.9}$为(8.5±1)×$10^{-2}JT^{-2}kg^{-1}$(Schlapbach 和 Riesterer,1983;Gupta 和 Schlapbach,1988),这些数据与在 E_F 上态密度的增加定性地一致。

• p. 369 •

由于氢化物的稳定性低，且发生复杂的活化过程，因此用 XPS 和 UPS 研究 $TiFeH_x$ 就存在许多困难。Weaver 和 Peterson(1980)的初步测量指出，TiFe 化学吸附少量的氢将导致位于 E_F 值以下 4—8eV 范围的光发射密度增加。

Swartzendruber 等人(1976)进行了 $TiFeH_x$ 的^{57}Fe Mössbauer 研究，显示铁核的异构位移随氢含量 x 增加而增加，对 x 等于 0.0，0.9，和 1.7 分别为 −0.12，0.0 和 0.27mms^{-1}(参考纯金属铁)。在相应的工作中，Gupta(1982a，b)完成了对 TiFeH 和 $TiFeH_2$ 氢化物在 Fe 核处接触电荷密度 ρ_s(Fe)的微观计算，结果表明 TiFeH 的 ρ_s(Fe)与纯金属铁几乎一样；TiFe 的负 IS 值与纯金属铁相应，而 TiFeH 的形成并没有体现。事实上计算的 IS 值与它们的实验测定值非常一致，因此，理论计算揭示了由于氢化时金属-氢的键合而造成的 Fe 占位上 4s 金属态的贫化。

合金 TiCo 与 TiFe 同结构，也形成 $TiCoH_x$ 三元氢化物，与 $TiFeH_x$ 有相似的相。用质子 NMR 测量得到 TiCo 氢吸附使磁化率和自旋晶格弛豫参数$(T_1T)^{-1/2}$下降(Bowman，Jr.，等，1985；Cantrell 和 Bowman，Jr.，1987)，下降的原因是由于 TiCo 合金的态密度曲线中 E_F 离开尖锐峰，造成态密度减少。

13.6.2.3 Mg_2Ni 氢化物和有关的氢化物

化合物 Mg_2Ni 形成氢化物 Mg_2NiH_4，并由金属导体转变为半导体材料。Mg_2NiH_4 的晶体结构随测量温度而变化。计算了高温立方相的两种晶体结构的电子结构(结构 Ⅰ 和 Ⅱ)(Gupta 等，1984；Gupta，1984a)。两种结构的主要区别在于氢原子的位置(Yvon 等，1981；Noréus 和 Olsson，1983；Darriet 等，1984)，在结构 Ⅱ 中的 H-Ni 距离比结构 Ⅰ 中大，而 H-Mg 距离小。

图 13-19a 给出结构 Ⅰ 的总态密度，图中只给出占据位置。低能端 3eV 宽的结构是由于 Hs，Mgs 和 Nis 的相互作用，在较高能量上的尖锐结构是 Nid 态和 H-H 相互作用的结果。有九个带，总宽度 8.1eV，以 1.36eV 能隙 E_g 将高能态分开。Mg_2NiH_4 氢化物有 18 个价电子，因此发现是半导体，这里的能隙是在被充满的非键合 Nid(t_g)态和空的反键 Nid(e_g)-Hs态之间。这个特征归结为 Hs 态与 Nid 态的强相互作用，因为 H-Ni 原子间距离短。

• p. 370 •

图 13-19b 给出结构 Ⅱ 的总态密度曲线，表明在 E_F 以下有三个不同结构存在。由于 H-Mg，H-Ni 和 H-H 的相互作用，感生出两个低能结构，它们分别提供 2 个和 6 个电子，第三个结构则紧靠 E_F 以下，由五个 Ni 带组成。在这三个结构中，所有的带完全由 18 个价电子充满，并且以 E_g=0.8eV 与高能带分开，所以，$MgNiH_4$ 结构 Ⅱ 也表现为半导体。而能隙 E_g 与结构 Ⅰ 不同的原因是 H-Ni 和 H-Mg 的距离不同。

Gupta 等人(1984)报告了这类氢化物的 XPS 数据，与有关结构 Ⅰ 的带结构特征符合得很好：NiL_α 谱中观测到的 Nid 带的宽度值 2.35eV 在数值上与结构 Ⅰ 一致。后而将提到的最新的电阻率测量表明，Mg_2NiH_4 是具有能隙 E_g=1.68eV(Lupu 等，1987)或 1.3eV(Fujita 等，1989)的半导体。

• p. 371 •

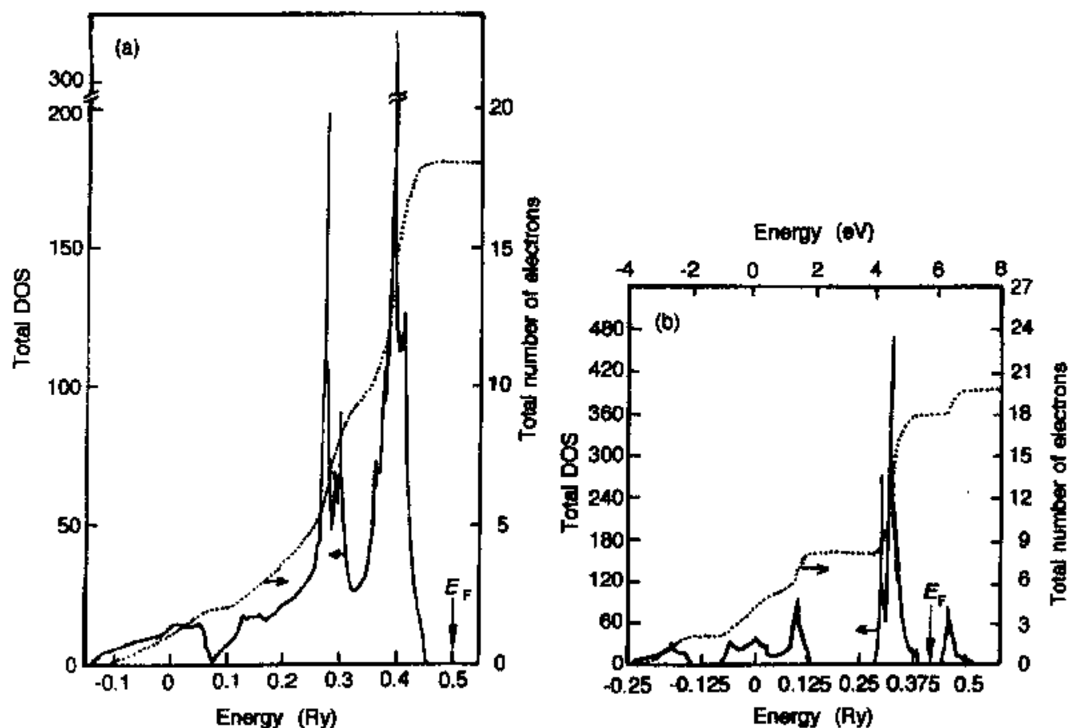


图 13-19 Mg_2HiH_4 高温相的总态密度和总电子数：(a)结构 Ⅰ；(b)结构 Ⅱ。
态密度单位分别用每个里德伯自旋数和每个氢化物分子式单位的自旋数表示。
得到允许从 Gupta 等(1984)处复制

没有制备出合金 Mg_2Co 和 Mg_2Fe，但是它们的氢化物 Mg_2CoH_5 和 Mg_2FeH_6 则可以人工合成。Gupta(1984b)，Belin 等人(1987)和 Orgaz 和 Gupta(1987)计算了 Mg_2FeH_6 和 Mg_2CoH_5 的电子结构，认为氢与过渡金属(T)之间存在强相互作用，如同在 $MgNiH_4$(结构Ⅰ)中的八面体合成物 TH_6。计算给出氢化物 Mg_2FeH_6 和 Mg_2CoH_5 是分别具有 E_g 值 1.8 和 1.92eV 的半导体，带隙的物理起因与 Mg_2NiH_4 相似。因此，计算结果成功地说明在这些氢化物中，对 T=Ni，Co 和 Fe 的最大含氢量为 $x=4,5$ 和 6。在这些氢化物中 18 个价电子刚好充满低能态。

用 X-射线发射谱研究 Mg_2CoH_5(Belin 等，1987)，观察 CoL_α 发射，得到 Co d 占据态的宽为 4.2(±0.1)eV，接近理论值 4.0eV。MgK_β 的发射实验结果与理论的 Mgp 和 Hs 的感生态非常一致。从 Mg_2FeH_6 和 Mg_2CoH_5 的 XPS 测量，Porutsky 等人(1990)讨论了 H 原子在其氢化物中作为可能键合组分的作用，特别是关于不形成 Mg_2Fe 和 Mg_2Co 母合金的问题(见 13.3.4 节)。

13.6.2.4 其他三元氢化物

除 Mg_2NiH_4，Mg_2FeH_6 和 Mg_2CoH_5 之外，也人工合成了其他系列的三元氢化物，这些氢化物的通式为：M'_yMH_x，这里 M′是碱或碱土元素，M 是过渡金属，如 Na_2PdH_2，Li_2PdH_2 和 K_2PdH_4(Noréus 等，1988；Noréus ，1989；Kadir 等，1991)，Mg_2OsH_6(Kritikos 等，1990)，Li_4RuH_6，Na_4RuH_6 和 Li_4OsH_6(Kritikos 等，1991)，K_3PdH_3 和 $CaPdH_2$(Bronger 和 Auffer-

mann 1990；Bronger 等，1990）和 Mg_2RuH_6，Ba_2RuH_6，Ca_2OsH_6，Sr_2OsH_6 和 Ba_2OsH_6（Kritikos 和 Noréus，1991）。

Kadir 等人（1991）发现 Pd 基氢化物的电导性有规则的变化，Na_2PdH_2 和 Li_2PdH_2 是金属的，而 K_2PdH_4 是绝缘的。Gupta 和 Temmerman（1991）的理论研究解释了 Na_2PdH_2 是金属导体的原因，即基于 Na 和 Pd 的 s 和 p 态杂化，尽管 Na^+和 Pd d^{10}的常规电子排列应使 Na_2PdH_2 为绝缘体。在早期研究中，Gupta（1989）测定了 $LiBeH_3$ 和 Li_2BeH_4 的电子结构。其间，还测定了 Ca_3Pd_2 和它的氢化物 $Ca_3Pd_2H_7$（Burger 等，1987）的光电子谱，清楚地揭示氢-感生键合带位于 E_F 以下 6.0eV，这必然伴随有电阻率的相应变化。

光电子谱已应用于各种 Zr 基化合物和它的氢化物。首先，Schlapbach（1982）发现在 $ZrMn_2$ 中 E_F 以下 6.5eV 处有新的氢-感生键合带，此外，他还发现 Zr3d 朝高能区位移是由于 Zr 向 H 的电荷转移。Nishimiya 等人（1982）也得结论：氢吸附导致不同 Zr 基 Laves 相化合物 Zr 原子电荷转移。在后来的工作中，对 $Zr(V_{1-x}Cr_x)_2$ 氢化物（Riesterer 等，1984），许多 ZrM_2 合金（M = Mn，Cr 和 V）（Schlapbach 等，1984），ZrV_2 氘化物（Yarmoshenko 等，1985），$ZrVMH_x$（M = Cr，Fe，Co 和 Cu）（Porutsky 和 Zhurakovsky，1986），都得到了光电子谱。这些研究表明，占优势的 Zr d 态与氢形成键合带，而对 V 的 d 态，仅仅有一点点趋势形成这样的态，相反，剩下的金属原子的 d 态（即一系列 Cr 到 Cu）并不与氢形成这种形式的能带。

• p. 372 •

13.6.3 三元氢化物的电导性

13.6.3.1 金属氢化物

为了得到相图，用块状样品（Vajda 等，1989）测 ZrV_2H_x 系（x=0—3.85）的电阻率，样品是在高温下完成的氢反应，以克服氢化物可能被粉化。因为大量的氢吸附通常会引起样品破裂，因此这类电阻率测量非常困难，有时三元氢化物的电阻率测量的样品是用压缩粉末成型（Annapoomi 等，1990b）或采用沉积膜。

Adachi 及其同事（Adachi 等，1981，1982；Sakaguchi 等，1987）研究了 $LaNi_5H_x$，$LaCo_5H_x$和相应的各种氢化物薄膜电阻率，用闪电式蒸发（Flash-evaporation）技术制备到玻璃衬底上（0.01—3μm 膜厚）。这种膜从 X-射线衍射图上显示为非晶，这样的薄膜即使作吸放氢处理循环 150 次后也不会粉化。他们发现氢吸附初的几个循环后，氢化物电阻率增加，而后进一步吸附循环后电阻率却减小（见图 13-20）。起初电阻率增加是因为阴离子（H^-）氢的溶解，相反，后来电阻率减小是由于高传导氢化物 LaH_2 的形成。

• p. 373 •

13.6.3.2 半导体氢化物

Lupu 等人（1987）对 Mg_2Ni 氢化物压缩粉末样品测量了电传导和光吸收，表明 Mg_2Ni 氢化物是具有能隙 E_g=1.68eV 的半导体。后来，Fujita 等人（1989）从 Mg_2NiH_4（高温相）氢化物膜的电传导得到的 E_g 值为 1.3eV，该 E_g 值与 Gupta 等人（1984）计算 Mg_2NiH_4 的结构 I 的结果非常一致（见 13.6.2.3 节）。

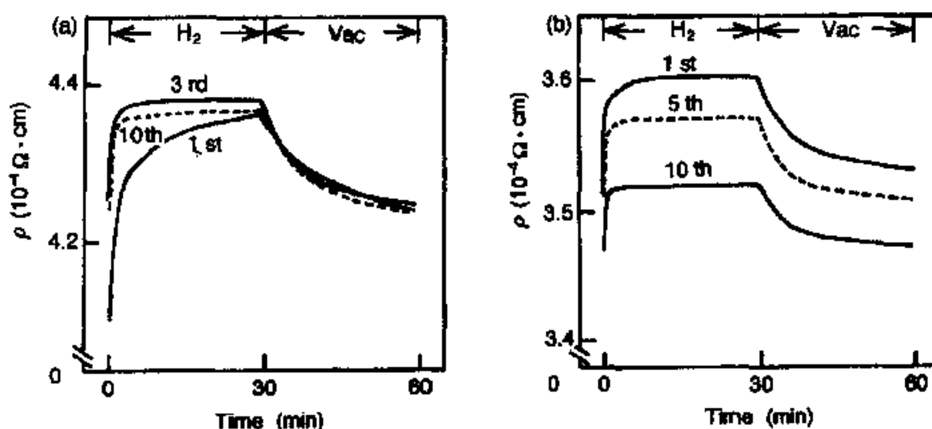


图 13-20 在 363K，2.5MPa 氢压下 $LaCo_5$ 膜的电阻率随时间的变化。
给出了不同吸氢循环次数的结果，膜厚各为(a)0.15μm；(b)1-7×10^{-2}μm。
得到允许从 Sakaguchi 等(1987)处复制

Gavra 等人(1985)完成了以压缩粉末形状 Mg_2NiH_4 的低温相电传导测量，表明由斜方晶低温相转变到单斜晶低温相，其转变伴随着从绝缘体到半导体的过程。Noréus 等人(1985)也证明了类金属传导行为：氢化物是在 350K 具有 $1.5\times10^{-2}(\Omega\ cm)^{-1}$ 传导率和 0.05eV 的活化能的半导体。

也研究过其他半导体氢化物的电性质，包括 Mg_2CoH_5(Zolliker 等，1985)，Mg_2FeH_6(Didisheim 等，1984)，Eu_2RuH_6(Thompson 等，1975)，Yb_2RuH_6(Lindsay 等，1976)和 $LiBeH_4$，$NaBH_4$，$RbBH_4$ 和 $LiAlH_4$(Wakamori 等，1982)。

13.6.3.3 *超导氢化物*

从非超导金属 Pd 得到 $PdH_x(D_x)$ 的超导行为(Strizker 和 wühl，1987)，引起对各种的 IMC 超导性的大量研究，以了解氢感生出的可能影响。在吸氢后常得到超导转变温度 ΔT_C 的负变化，例如：HfV_2 经氢处理后得到 HfV_2H 的 $\Delta T_C=4.8$(Duffer 等，1976)，当母合金 ZrV_2 和 Th_7Fe_3 成为相应氢化物 $ZrV_2H_{1.3}$ 和 $Th_7Fe_3H_{3.0}$ 时，超导性消失(Geibel 等，1984；Malik 等，1978a)，在 Nb_3SnH 中 $T_C<4.2K$(Nb_3Sn 的 T_C 是 18K)(Vieland 等，1975)，Ti_3Sb $T_C=5.6K$，变化到 $Ti_3SbH_{1.0}$ 的 $T_C=1.0K$(Rama Rao 等，1983)。与这些观察结果相反，$Hf_{0.5}Zr_{0.5}V_2H_{0.5}$ 的 T_C 比 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}V_2$ 的 $T_C=10.1K$ 高 1.5K(Rao 等，1978)。有关商业性 Nb_3Sn 超导金属线的氢感生作用也已经有所报道(Wilhelm 和 Wohllehen，1981；Matacotta 等，1983)。

13.7 三元氢化物的磁性

13.7.1 引言

对稀土(R)-过渡金属(T)化合物的磁学性质，氢的感生作用强烈地依赖于 R 和 T 元素。通常，吸氢造成两者磁矩和在 Ni 和 Co 化合物中有序温度的减小，然而在 Fe 化合物中

则观察到有增加,对 Mn 有时会从铁磁性变到顺磁性,有时颠倒过来,没有规律。应指出,常常观察到磁矩随氢浓度是非单调变化的,特别是当浓度较高时更明显,比如说在 $ErFe_3H_x$,YCo_3H_x 和 YMn_2H_x 系统中即如此。

· p. 374 ·

对于金属氢化物中氢感生磁矩变化的原因,特别是对 Ni(或 Co)和 Fe 化合物之间的相反作用的原因一直是长期争论的问题(Buschow 和 Sherwood,1978;Wallace 等,1978;Buschow 和 de Châtel,1979)。一种解释是基于直接电荷转移作用,认为氢原子对 Ni 和 Co 原子是作为电子施主,而对 Fe 原子则是作为受主,可是这种解释并不成立,因为各自的负电性差别相当小,而且我们从许多实验数据中知道,就过渡元素而论,并没有多大的电荷转移。相反,从 Zr-基氢化物的 XPS 图线(Schlapbach,1982)和对 Dy-基氢化物的 Mössbauer 谱 ^{161}Dy 的 IS(Cohen 等,1980)都非常明显地表现出从 R 原子到 H 原子的电荷转移。

R-T 化合物吸氢后由氢而引起了"屏蔽效应"(Buschow,1984a;Wiesinger 和 Hilscher,1988):这些化合物在吸氢前,R 原子的 5d(4d)态与 T 原子的 3d 态杂化,导致 T 原子的有效原子内斥力的减小,这明显导致 3d 磁矩的降低。但氢的吸收使 R-T 距离增加,且 H 和 R 间有较强亲和力,这就引起 3d 带的狭化,也降低 R-T 组分之间的接触,这就减小了杂化,并随着 3d 磁矩的交换劈裂而使 3d 磁矩得以恢复。对 Fe,由于其局域化程度高,因而这一影响可直接起作用,但在 Ni 和 Co 化合物中,3d 磁矩表现出更巡游的特性。Ni 和 Co 磁矩的减小和居里温度的降低,可能是由于 Ni(或 Co)-H 接触距离的增加,造成了交换作用下降所致。

除 Ce 和 Eu 以外,R 元素的磁矩在吸氢后都保持它们原先值。当氢含量高时,由于磁矩分布的"扇形化",这些材料平均 R 矩有时会减小。在 Ce 的化合物中,氢吸收导致从 Ce^{4+}(零矩)到 Ce^{3+}的价态变化;在 Eu 化合物中,观察到 Eu^{3+}到 Eu^{2+}的类似变化。在 R-T 化合物中有可能存在三种类型的交换耦合,$J_{T\text{-}T}$,$J_{R\text{-}R}$和 $J_{R\text{-}T}$。氢化后,对 Ni 和 Co 的化合物,$J_{T\text{-}T}$的交换相互作用一般减小,并与居里温度下降有关。相反,在 Fe 化合物中,$J_{T\text{-}T}$稍有增加,有时甚至在 Ni 和 Co 化合物系列中也如此,对于 $Y_2Ni_7H_x$(Buschow,1984b),$J_{T\text{-}T}$的行为没有遵循这种趋势。

· p. 375 ·

另一方面,通常在吸氢后 $J_{T\text{-}R}$和 $J_{R\text{-}R}$都减小,这与 R 磁矩的 RKKY 相互作用有关,因为吸氢后传导电子浓度下降,以及在氢化物中周期性的下降都可能减弱 RKKY 传导电子极化,这些情况已被许多实验结果所证实。在一些系统中也看到相反的情况:如某些 Gd-基三元氢化物的 $J_{R\text{-}R}$增强了(de Graaf 等,1982a)。

有关这一主题一般性的评论可见 Buschow 等(1982a),Buschow(1984a)和 Wiesinger 和 Hilscher(1988,1991)。而这些领域的早期工作可见 Buschow 和 Sherwood(1978),Wallace 等(1978,1987)和 Shenoy 等(1983)。

13.7.2 氢感生的磁性变化

13.7.2.1 Ni 基氢化物

对铁磁性(或反铁磁性)Ni 化合物,吸氢后通常引起 Ni 磁矩和磁性有序化温度减小。

反铁磁性化合物 La_2Ni_7($T_N=54K$)与氢作用后成为 Pauli 顺磁性(图 13-21)(Buschow,1983)。磁有序的消失可归于从 La 到 H 原子的电荷转移使在 E_F 上 5d 电子态密度的减少。

Y-Ni 系统表现出磁性的再生,在这套丛书 3A 卷第五章中 Gignoux 对此作了详细讨论。YNi_5 和 YNi_2 是 Pauli 顺磁性,而 Y_2Ni_7($T_C=57K$,$\mu_{Ni}=0.08\mu_B$)和 YNi_3($T_C=35K$,$\mu_{Ni}=0.04\mu_B$)是弱的铁磁性,吸氢后 YNi_3 铁磁性有序化完全消失。另一方面,尽管 Y_2Ni_7 的磁矩减少($\mu_{Ni}=0.046\mu_B$),但其有序温度却增加了(到 $T_C=98K$)(Buschow 和 Van Essen,1979;Buschow. 1984b)。当与其他 Ni 和 Co 基三元氢化物比较时,这种 $Y_2Ni_7H_xT_C$ 的增强是个意外结果,对于这个现象还无法作出适当解释。

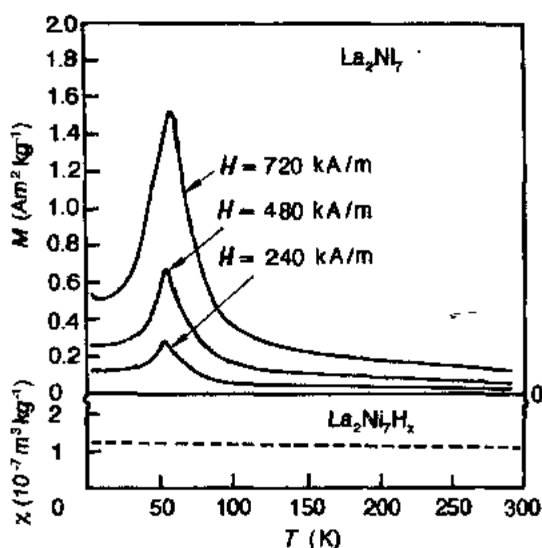


图 13-21 La_2Ni_7 在不同外磁场中磁化强度的温度关系(H=240,480 和 720kA^{-1}m),以及氢化物 $La_2Ni_7H_x$ 的磁化率的温度关系。得到允许从 Buschow(1983)复制

Pedziwiatr 等人(1984)研究了 $CeNi_{5-x}Cu_x$ 化合物($x=0$—4)和它们的氢化物的磁特性。认为由于发生 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 价的变化,氢化后的磁化率增强。$CeNi_3$(Buschow,1980)和 (La,Ce)Ni_2(Paul-Boncour 等,1989)合金系统也观测到相似的价的变化。

• p. 376 •

在 $LaNi_5$ 中,作为材料本征特性的 Pauli 顺磁性在吸氢后仍然保持。吸放氢的循环导致不可逆的磁化强度大幅度增加(Schlapbach,1980),磁化强度的增加是由于表面偏析和分解过程而形成"超顺磁性"的 Ni 原子团所致。Shaltiel 等人(1981)用铁磁共振技术确认了这个结果。

13.7.2.2 Co 基氢化物

RCo_5

Zijlstra 和 Westendorp(1969)首次报告了氢化后 $SmCo_5$ 磁性的强烈变化,对 RCo_5 系列氢化物的形成和磁性曾有过许多系统的研究,主要包括 R 是轻稀土的许多系统(Kuijpers,1972,1973;Kuijpers 和 Loopstra,1974),即 R 是 Y 和 La-Gd 系列(Yamaguchi 等,1982a,b,1983a,b)和 $La_{1-x}Y_xCo_5$(Fujiwara 等,1988)。在 RCo_5 化合物中,Co 的磁矩 μ_{Co}吸氢后通常是下降的,并使 Co-Co 和 Co-R 交换相互作用减弱,尽管如此,铁磁性(或亚铁磁性)仍然保持着,即使达到最大吸氢水平也如此。

R_2Co_7

已知 R_2Co_7 化合物可形成 β 和 γ 相两种不同类型的氢化物(Goudy 等,1978)。$Y_2Co_7H_x$ 系统当氢浓度增加时,明显地经历一个从铁磁和顺磁态的周期变化:在 β 相中($x=1.7$—3.0),自发磁矩 μ_{Co}从最低浓度(β_L 氢化物)时的"0"变到最高浓度(β_H 氢化物)

的 1.2μ_B(Yamaguchi 等,1985b)。这一铁磁性再生 μ_{Co}决定于在恒定 3d 电子总数时,自旋向上和自旋向下两个次能带分裂的情况,犹如后面要讨论的 $Y_2Co_3H_x$ 那样。

具有最低氢浓度的 γ 相 $Y_2Co_7H_x$ 氢化物(x=6.0—6.6)出现混磁性转变(matamagnetic transition),μ_{Co}在零场中为零;但当达到临界场 B_C=3.1T 以上时,就达到 0.98μ_B。这种转变一度引起不少讨论。Wohlfarth 和 Rhodes(1962)从理论上提出,并由 Shimizu (1982)进一步改进,Yamaguchi 等人(1985a)从高场磁化强度测量(图 13-22)而认为,这种转变的性质是巡游电子的混磁性。另一方面,Bartashervich 和同事们(Bartashevich 等,1983;Bartashevich 和 Deryagin,1984;Andreev 等,1985a,b)通过对大量的膺单晶氢化物所作磁化强度和磁致伸缩的测量结果而认定,这个混磁性是由于从反铁磁性到铁磁性的变化所引起:氢化物 $Y_2Co_7H_6$ 的基态是反铁磁性的(T_N=470K),因为次晶格内为负的 Co-Co 耦合,另外,在 $Gd_2Co_7H_x$ 中也认为具有负的次晶格内的 Co-Co 耦合。

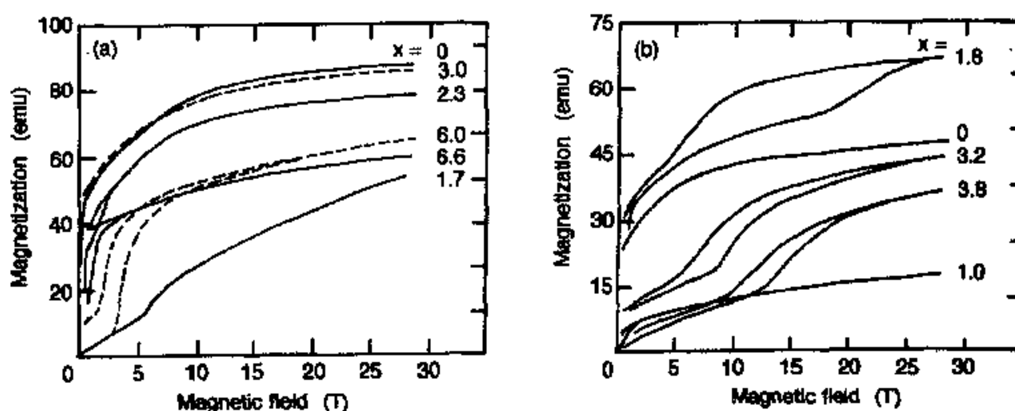


图 13-22 4.2K 下高场磁化曲线。(a)$Y_2Co_7H_x$;(b)YCo_3H_x。
得到允许从 Yamaguchi 等(1985a)中复制,版权 1985

合金 Th_2Co_7 是顺磁性,而 $Th_2Co_7H_5$ 则转变为反铁磁性(Andreev 等,1984),合金 Ce_2Co_7 有相对较弱的铁磁性(T_C=50K),但在形成 $Ce_2Co_7H_7$ 后,则增强不少(T_C=233K)(Buschow,1980),这些影响是由于形成氢化物的 R^{+4}到 R^{+3}的价变化的缘故。研究过磁性的其他 R_2Co_7 氢化物包括:R 是 Pr,Sm,Ho 和 Td(Apostolov 等,1988,1990),La(Buschow 等,1980)和 Nd(Andreev 等,1988)。

· p. 377 ·

RCo_3

由于 RCo_3 合金形成的氢化物与 R_2Co_7 有结构相似性,因而具有非常相似的性质(Bechman 等,1976;Benham 等,1989)。YCo_3H_x 这些氢化物再次展示出磁化强度的振荡变化(Yamaguchi 等,1985b,c):β_L 氢化物(x=1.0)出现 Pauli 顺磁性,而 β_H 氢化物(x=1.8)却具有与母化合物相同 μ_{Co}值的同样强的铁磁性。对这种行为最能接受的解释是电子总数和 3d 带态密度曲线完全不受氢化的影响,由于氢修正了交换相互作用,改变了多数自旋和少数自旋带之间的分裂。

Inoue 和 Shimizu(1985)计算的电子能带结构,表明 YCo_3 多数自旋态的 Fermi 能级 $E_F^{\dagger}$ 处于态密度最小位置,即主峰和次峰之间〔由图 13-23(a)说明〕,而 Y_2Co_7 的 $E_F^{\dagger}$ 位于

3d 带的顶。对于 YCo_3 和 Y_2Co_7 出现的磁性状态，我们分别叫做中饱和铁磁态(ISF)和饱和铁磁态(SF)。

发现 β_L 氢化物 $YCo_3H_{1.8}$ 经历从低磁矩铁磁态($0.7\mu_B$/Co 原子)到高磁矩铁磁态($1.05\mu_B$/Co 原子)(如图 13-23b)的混磁性转变。假定 YCo_3H_x 的态密度曲线与 YCo_3 的计算值相似，则混磁性可归结为从 ISF 到 SF 态的转变，这时，E_F^+ 越过次峰而跳跃〔见图 13-23(b)〕。μ_{Co}提高 $0.35\mu_B$，近似相当于次峰中所包括的电子态的两倍(见图 13-23 中阴影部分)，这一点也支持了上述看法。

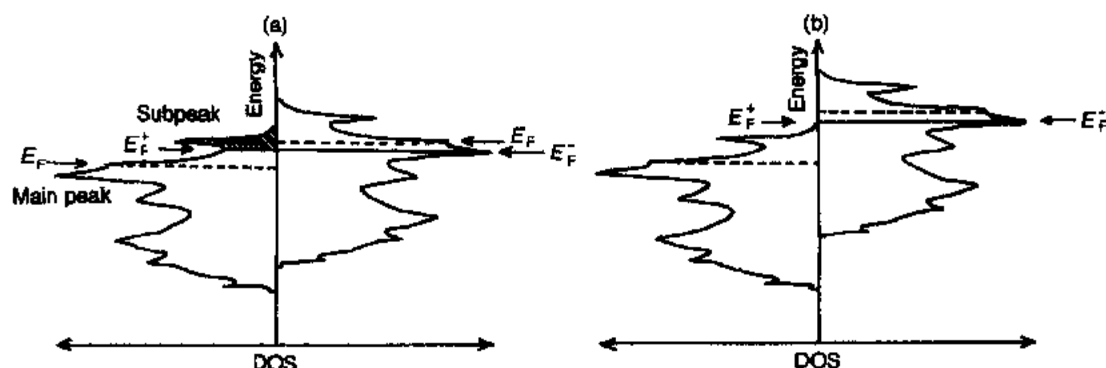


图 13-23 态密度曲线。(a)YCo_3 的 3d 能带(得允许从 Inoue 和 Shimizu(1985)复制)，表示中饱和铁磁态(ISF)；(b)YCo_3H_x 的 YCo_3 饱和铁磁态(假想)

• p. 378 •

在 Y(Fe,Co,Ni)$_3$ 和它们的相应氢化物中，3d 磁矩所有值都可以用 SF 和 ISF 来解释，这些值依赖于 3d 电子浓度，不依赖于氢含量(Goto 等，1991，1992；Yamaguchi 等，1989a，1991)，由此，可将氢在电子结构上的作用总结如下：

(1)在 3d 带上部的态密度曲线严格与 3d 电子浓度和氢含量有关；

(2)氢化后，3d 带电子总数(Population)保持常数，因此，金属-氢键合带多半每个 H 原子包括一个电子；

(3)在过渡金属与 H 原子之间不发生直接电荷转移，假如发生了电荷转移，则是在 R(Y)和氢原子之间。

另外，氢化物 YCo_3H_4(γ 相)也显示了混磁性转变。Bartashevich 等人(1988，1992)在单晶上用精确磁测量发现了沿 c 轴从反铁磁态到铁磁态的转变(图 13-24)。Malik 等人(1978b，1981)很早就对其他 RCo_3 氢化物(这里 R 是 Gd，Dy，Ho，Er 和 Tm)作过测量。

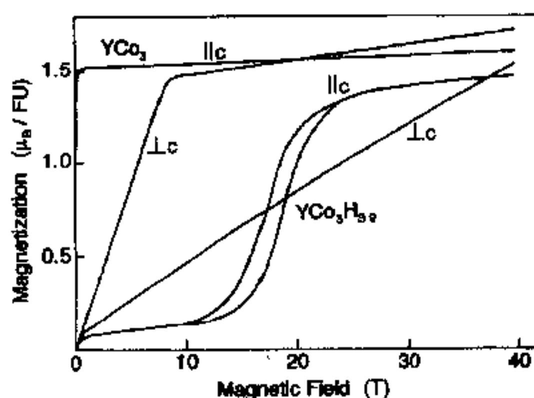


图 13-24 4.2K 下 YCo_3 和 $YCo_3H_{3.9}$单晶的高场磁化曲线。得允许从 Bartashevich 等(1992)中复制，版权 1992

• p. 379 •

RCo_2

Laves 相化合物 RCo_2 的每个分子式单

位能吸附 4 个 H 原子。通常氢化后引起内禀磁矩 μ_{Co}减小，交换相互作用减弱，和其他 R-Co 化合一样(Buschow，1977b)。因为 RCo_2 氢化物的亚稳性质，对 YCo_2，$HoCo_2$，$PrCo_2$ 和 $SmCo_2$ 合金系统，形成 Co 的原子簇。其中磁矩作有序排列(Buschow 和 Van der Kraan，1983；Okamoto 等，1980；de Jongh 等，1981；Kanematsu 等，1989)。这种氢感生非晶化可用于制备非晶态的 RCo_2H_x 化合物，而不必用任何液态淬火技术(Kataoka 等，1990)。也测过其他 RCo_2 化合物：包括典型巡游铁磁性的 $Y(Co_{1-x}M_x)_2$(这里的 M 是 Al，Ga 和 Ni)(Pillmayr 等，1990；Fujiwara 等，1990)和用^{59}Co NMR 谱测的 $GdCo_2$(Fujiwara 等，1987)。

其他 Co 基化合物

U-Co 系列金属间化合物中仅发现 U_6Co 和 UCo 能吸氢(Andreev 等，1986a)，其母化合物 UCo 和 U_6Co 是超导体，转变温度 T_C 分别为 1.2 和 2.3K，而它们的氢化物 $UCoH_{2.7}$ 和 U_6CoH_{18}是居里温度 T_C 分别等于 63 和 185K 的铁磁性。硼化物 $R_2Co_{14}B$ 和已知的 $Nd_2Fe_{14}B$材料同构，在这个系统中，超过成分范围的 $R_2Co_{14}BH_{2.1-3.8}$，钴的磁矩和各向异性场两者在与氢作用下均减小(Zhang 等，1988a；Pourarian 等，1988)。

13.7.2.3 Fe 基氢化物

R_6Fe_{23}

像其他 Fe 化合物一样，氢吸收引起铁磁矩 μ_{Fe}和居里温度 T_c 两者都增加，如 Y_6Fe_{23}，从 $\mu_{Fe}=1.7\mu_B$ 和 $T_C=485K$ 增加到 $Y_6Fe_{23}H_{21}$的 $\mu_{Fe}=1.9$ 和 $T_C=643K$，(Buschow，1976)。在 Lu_6Fe_{23}中 $\Delta\mu_{Fe}=0.1\mu_B$，增加很小(Gubbens 等，1981)。对 $Y_6Fe_{23}H_x(x=1$ 和 $8)$系统用^{89}Y NMR谱(Vasil' kovskii 等，1990)，对 $Lu_6Fe_{23}H_x(x=8)$系统用^{57}Fe Mössbauer 谱研究了电子态和 H 原子位置间的关系(Gubbens 等，1981)。

包括重稀土元素(R=Gd－Er)的 R_6Fe_{23}化合物系列是亚铁磁性。吸氢(或氘)造成 μ_{Fe} 下降，有时引起系统中补偿温度的降低，如 Ho_6Fe_{23}和 Er_6Fe_{23}(Boltich 等，1981；Pedziwiatr 等，1983c)，Gd_6Fe_{23}(Pedziwiatr 等，1983b)和 $Y_{6-x}Er_xFe_{23}$(Pedziwiatr 等，1983a)。中子衍射测量(Rhyne 等，1983)表明 $Ho_6Fe_{23}D_x$ 系统(这里 x 范围从 1.5—15.7)的铁磁矩全接近于 $10\mu_B$ 的自由离子值，并且都反平行于所有 4 个铁位磁矩。这些铁磁矩在范围内随 x 变化，直至 x 为 15.7 时接近 $2.4\mu_B$，具有在氘化物中所有 Fe 位置的最高值。Gubbens 等人(1984b)通过^{169}Tm 和^{57}Fe 的 Mössbauer 谱得结论认为，在 Tm_6Fe_{23}系列氢化物中，与母合金相比 Tm 和 Fe 的相互作用明显减弱，与此相反，Fe-Fe 相互作用则更强。

• p. 380 •

RFe_3

RFe_3 化合物的早期研究显示吸氢引起 μ_{Fe}增加，如 YFe_3 的 $\mu_{Fe}=1.67\mu_B$ 提高到 YFe_3H_5 的 μ_{Fe}为 $1.90\mu_B$(Buschow，1976)，$ThFe_3$ 从 $1.36\mu_B$ 提高到 $ThFe_3H_{1.7}$的 $1.46\mu_B$(Van Diepen 和 Buschow，1977)。对 RFe_3 系列化合物(这里的 R 是磁性稀土元素)，Niarchos 等人(1980)研究的 R=Dy 和 Malik 等人(1983)研究的 R=Tb，Er 和 Tm，也观测到 μ_{Fe}的相似增加。但是，在较高氢浓度时，μ_{Fe}值下降。用 Mössbauer 谱观察 $ErFe_3H_x$ 中 Fe 核超细场(Niarchos 等，1979)表明 μ_{Fe}一直增加到 x 接近于 3，然后对更高的 x 值就下降。氢化物 YFe_3H_x 的 μ_{Fe}随组分作相似的下降(Yamaguchi 等，1991)。

Höchst 等人(1985)用光发射测量研究了 YFe_3 和 YFe_2 由于氢感生引起的电子结构

变化。暴露于氢气中引起在 E_F 上类 d 态的显著减小，并在 E_F 以下 5.3eV 处产生一个新态。这些作者认为具有高氢含量的 RFe_3H_x 化合物，μ_{Fe}的下降与态的减小有关。

RFe_2

Laves 相化合物 RFe_2 很容易吸收大量的氢，除形成晶态外，有时还形成非晶氢化物(Cohen 等，1980；Buschow 等，1982a；Aoki 等，1987)。在 R 是非磁性稀土元素的 RFe_2 化合物中，当吸氢后，再次清楚表现出 μ_{Fe}的增加，如 $ScFe_2$(Smit 和 Buschow，1980；Niarchos 等，1981)，YFe_2(Buschow，1976)和 $LuFe_2$(Deryagin 等，1985)。对于 $ScFe_2H_x$ 系统，μ_{Fe}值从 $x=0$ 的 $1.4\mu_B$ 到 $x=2$ 时的 $2.2\mu_B$，在 Mössbauer 谱中仅仅伴随很小的 IS(Smit 和 Buschow，1980；Smit 等，1982)。这种 μ_{Fe}增加非常大，而 IS 却变化很小，不能用电荷转移作用解释。而另一种解释是：在化合物 $ScFe_2$ 中，3d 能带交换分裂比 αFe 小，因为 Fe 的 d 态和 Sc 的 s 态和 p 态之间杂化而减小了 3d 电子间有效原子内斥力所致，由于吸收的氢原子位置相当靠近 Sc 原子，导致杂化明显减少，伴随着交换分裂的恢复。

$DyFe_2H_2$ 的^{57}Fe 和^{161}Dy Mössbauer 研究(Viccarro 等，1979)给出 μ_{Fe}在 4.2 和 300K 之间为 $1.6\mu_B$，近似常数，而 μ_{Dy}在 4.2K 等于 $9.8\mu_B$，几乎等于自由离子值。然而当温度增加到 50K 以上时，μ_{Dy}迅速下降，这是由于 Dy-Fe 交换相互作用减弱。Cohen 等人(1980)从^{161}DyMössbauer研究表明，6s 部分的电子密度几乎完全从 Dy 离子消除，传导电子大量减少，这与 Dy 相关的交换相互作用减弱有关。

• p. 381 •

包含高比例氢的氢化物，如 $ErFe_2H_x$(x>3.3)或 $DyFe_2H_{3.5}$都由于磁矩的扇形分散作用而表现出因氢 而引起的 R 磁矩的下降(Fish 等，1982b)。在氢化物 $ErFe_2H_{3.7}$单晶的磁致伸缩测量中很清楚地表现出 Er 磁矩的扇形化，这时磁致伸缩在抵消点附近会改变符号(Deryagin 等，1984b)(见图 13-25)。

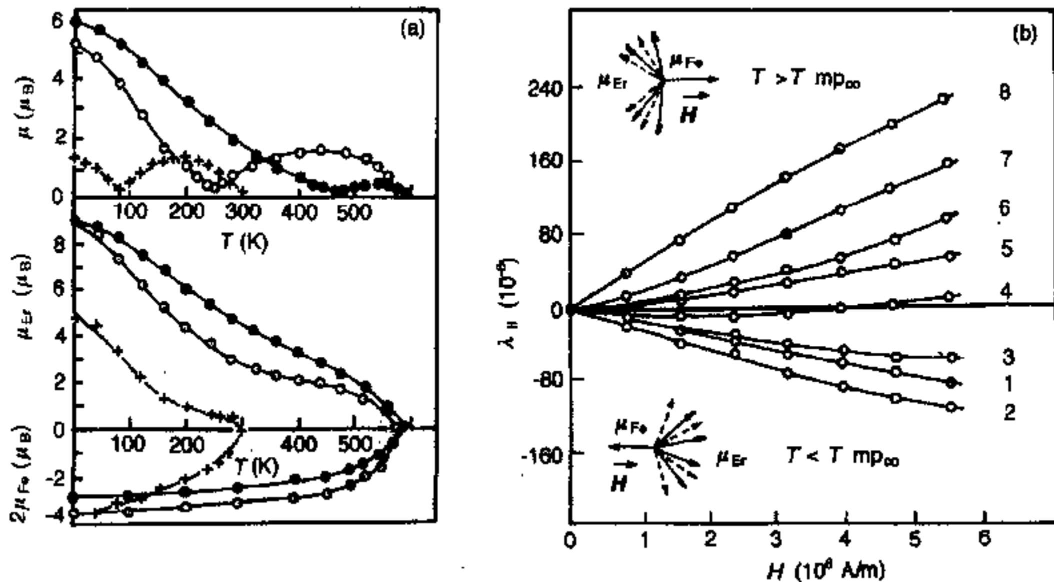


图 13-25 (a)$ErFe_2H_x$ 氢化物系统的分子磁矩(上半部)和次格子(下半部)的温度关系：●，$x=0$；○，$x=2.0$；+，$x=3.7$。(b)氢化物 $ErFe_2H_{3.7}$的磁致伸缩等温曲线：1，5K；2，40K；3，70K；4，72.5K；5，80K；6，100K；7，120K 和 8，240K

可从文献中找到大量有关重稀土元素 RFe_2H_x 氢化物的研究报告(见 Berthier 等,1985;Deryagin 等,1984a;Fruchart 等,1987a;Buschow 和 Van Diepen,1976)。

$CeFe_2$ 氢化物提供了一种特殊情况,这些氢化后的化合物的 T_C 和磁化强度两者都有显著增加(Van Diepen 和 Buschow,1977;Deryagin 等,1985)。光电子谱研究(Garcia 等,1989a,b;Wiesinger 等,1991)显示 Ce 离子价的变化,从母合金化合物的混合价态(不是正常情况下的完全 4^+,而是 3.3^+的名义值)变为 $x=3.2$--3.75 氢化物中的 3^+态($\mu_{Ce}=1.4\mu_B$,相对于 $4f^1$)。

$Ce(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2$ 化合物表现出引人注目的磁行为:它在 0 和 100K 之间是反铁磁性,但在 100 和 200K 之间成为铁磁性。Wiesinger 等人(1989)发现吸氢后这种行为就不存在了,只呈现具有较强磁化强度和较高有序温度的普通铁磁性。这些作者认为是由于氢导致体积增加,造成能带比母合金狭化,从而使 3d-4f 杂化减小。

· p. 382 ·

对为数众多的含 Fe 的赝二元 Laver 化合物都测量过氢对其磁性的影响:包括 $YMn_{2-x}Fe_x$(Oesterreicher 和 Bittner,1980;Okamoto 等,1982),$Rco_{2-x}Fe_x$(Pourarian 等,1982 a),$Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$(Fujii 等,1983),$ZrCrFeT_{0.8}$($T=Mn,Fe,Co$ 或 Ni)(Hirosawa 等,1984),$Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$(Fujii 等,1982a),$ZrMn_{2-x}Fe_x$(Fujii 等,1982c),$Zr(Fe_{1-x}V_x)_2$(Fujii 等,1985),$Y_xZr_{1-x}Fe_2$(Kobayashi 和 Kanematsu,1986),$Y_{0.97}Hf_{0.03}Fe_2H_x$(Budzynski 等,1987),RFeAl (Wiesinger,1987),$Sm(Fe,Co)_2$(Gaviko 等,1990;Korolev 等,1990)和 $Dy_{0.73}Tb_{0.27}Fe_2$ 和 $Ho_{0.85}Tb_{0.15}Fe_2$(Annapoorni 等,1989,1990a;Annapoorni 和 Rarna Rao,1990)。特别是最后两个化合物是具有较强磁致伸缩性质的材料,氢化能用作对其作粉末冶金过程的一种合适的方法(Jones 等,1990a,b,1991)。

$R_2Fe_{14}B$

在 $R_2Fe_{14}B$ 系列化合物中,发现了迄今最好的永磁性质,这里 R 代表轻稀土元素(Sagawa 等,1984)。Buschow 在本卷 15 章中,更加详细地讨论了这类材料的强磁性。这些 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物具有饱和磁化强度(M_s)为 $\mu_0M_s=1.6T$ 和各向异性场(H_a),室温下达 $\mu_0H_a=7.5T$,居里温度 585K。Oesterreicher(1984)首次报道了 $Nd_2Fe_{14}BH_{2.7}$氢化物的形成,它导致较低的各向异性场,$\mu_0H_a=2T$。

到目前为止研究的所有 $R_2Fe_{14}B$ 氢化物都表现出磁化强度增加和居里温度的提高(这里 R 是 Y,Th 或稀土元素)(de Réotier 等,1985;Pourarian 等,1986;Andreev 等,1986b;Andreev 和 Bartashevich,1990;Bartashevich 和 Andreev,1990;Zhang 等,1988b;Wiesinger 等,1987;Pareti 等,1988;I'Héritier 等,1989;Ferreira 等,1985;Coey 等,1987;Obhade 等,1991b);文献之间的数据一致性一般非常令人满意。为此我们以 Andreev 等人对 $Nd_2Fe_{14}B$ 的结果(1986c)作为典型例子。在这些系统中,居里温度显著增加,从纯化合物的 595K 到氢化物 $Nd_2Fe_{14}BH_{3.8}$的 630K。磁化强度稍有变化,从每个分子式 34.0 到 $34.8\mu_B$。而且氢吸收改变自旋重取向温度 T_{sr},但后者的作用表现并不单一,与 $R_2Fe_{14}B$ 中 R 的性质有关(Friedt 等,1986;Renard 等,1987;Fruchart 等,1988,1990)。

μ_{Fe}增强对局部环境的改变非常灵敏,特别是对 Fe-Fe 原子间距。T_C 的提高可用氢感生体积膨胀降低了负交换相互作用来解释(Friedt 等,1986)。为了把单胞参数与磁学性质联系起来,Fruchart(1988,1990)提出 4 个四面体位模型来描述氢在 $R_2Fe_{14}BH_x$ 氢化物中

的占有率。在临界浓度,也就是 $x=2—2.5$,在两个最易进去的位置上"统计"充填之间将产生平衡,因而磁有序温度有很大的增加,而这在很大程度上取决于与距离有关的 Fe-Fe 交换相互作用。

• p. 383 •

除 Ce 之外的 R 元素的磁矩对氢吸收量是不灵敏的(Friedt 等,1986;de Réotier 等,1987)。在 $Ce_2Fe_{14}B_2H_x$ 中,Ce 原子也经历了氢感生的价的变化,从 Ce^{4+}(零磁矩)到 Ce^{3+}($2.2—2.5\mu_B$)(Fruchart 等,1987b)。

对 $R_2Fe_{14}C$ 系统的研究结果表明(Obbade 等,1991a,Lazaro 等,1991;Bartolomé 等,1991),碳化物能吸收与硼化物 $R_2Fe_{14}B$ 几乎相同量的氢;也观察到有关的相似行为,如氢感生居里温度的提高 ΔT_C(见图 13-26)。还注意到,在硼化物和碳化物中最大氢吸收的 x_{max} 和 ΔT_C 两者都表现出对 R 元素的系统的依赖性。

虽然发现硼化物 $R_2Fe_{14}B$ 的磁各向异性在氢化后显著降低,但是氢化被公认为可作为永磁材料制造中粉末冶金过程的一个重要步骤(见 Harris 等,1985;McGuiness 等,1989,1990 a,b;Harris 和 McGuiness,1991;Moosa 等,1990a,b)。

其他 Fe 基化合物

虽然 TiFe 化合物吸氢后仍然是 Pauli 顺磁性,但由于形成 Fe 原子簇而使磁化强度不可逆增加(Schlapbach 和 Riesterer,1983)。虽然赝二元系统 Ti(Fe,Co)两端的部分都是顺磁性,但大部分是铁磁性。Hilscher 等人(1981)报道居里温度和磁化强度两者均因氢而感生出变化,对高浓度铁时是正变化,对高浓度钴是负变化,这可以解释为通过氢吸收形成"反结构原子"(antistructure atoms)的缘故。

• p. 384 •

顺磁化合物 Hf_2Fe 吸氢后得到的氢化物 Hf_2FeH_5 具有每个 Fe 原子约 $0.9\mu_B$ 的磁矩,似乎显示出铁磁性(Buschow 和 Van Diepen,1979),后者的 Mössbauer 谱研究和低场磁化率测量则指出氢化物为无序磁性(即自旋玻璃态)。当 $x=3$ 时,Hf_2FeH_x 达到最大磁矩,与这个浓度具有最大的 Fe-Fe 距离有关。更高的 x 值($\leqslant 5$)使这个长度减小(Vulliet 等,1984;Teisseron 等,1987;Soubeyroux 等,1987)。从压力-成分等温线(Aubertin 等,1989)上发现这种磁矩变化与形成 Hf_2FeH_3 和 Hf_2FeH_5 两个氢化物相有关。Teisseron 等人(1987)完成的 XPS 研究表明,Hf-H 能带比相对弱的 Fe-H 带强,氢吸收改变了 Hf-Fe 的杂化,并感生能带结构的改变,结果导致铁磁矩有固定的值。此外,Teisseron 及其同事指出,主要磁耦合来自 RKKY-型相互作用,因为对直接铁磁交换而言 Fe-Fe 距离太长。

测量过的其他许多铁基氢化物还包括:富铁氢化物 $ThFe_5H_{1.7}$(Gubbens 和 Van der Kraan,1978;Gubbens 等,1984a),$Nd_2Fe_{17}H_5$(Rupp 和 Wiesinger,1988;Hu 和 Goey,1988;Isnard 等,1990),$YTiFe_{11}H_x$,$SmTiFe_{11}H_x$ 和 $NdTiFe_{11}H_x$(Obbade 等,1988,1989;Zhang 和 Wallace,1989)和贫铁氢化物 $Th_7Fe_3H_x$(Boltich 等,1984;Malik 等,1978a;Schlapbach 等,1982),Pd_3FeH_x(Corréa 等,1981,1985),Zr_3FeH_x(Aubertin 等,1987)和 $LaNi_{5-y}Fe_yH_x$(Lamloumi 等,1987)。

13.7.2.4 Mn 基氢化物

R_6Mn_{23}

相同结构的化合物 Y_6Mn_{23} 和 Th_6Mn_{23}(这里的 Y 和 Th 是非磁性),在氢化后它们的

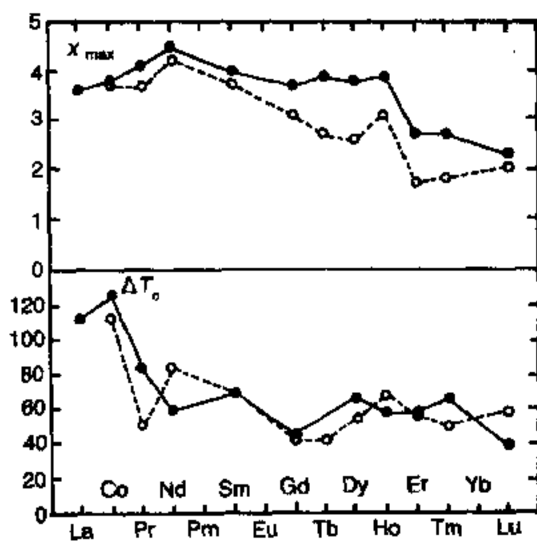


图 13-26 氢化时被吸收的氢的最大值 x_{max}(上部)及居里温度的增加 ΔT_C(下部)随 R 的变化。o 为 $R_2Fe_{14}CH_x$;●为 $R_2Fe_{14}BH_x$。得允许复印自 Bartolomé 等(1991)

磁性质发生完全相反的变化:Y_6Mn_{23}是铁磁性,$T_C=498K$,$\mu_{Mn}=0.5\mu_B$,而它的氢化物 $Y_6Mn_{23}H_{25}$呈现 Pauli 顺磁性(Buschow,1977a);与此相反,Th_6Mn_{23}是 Pauli 顺磁性,而它的氢化物 $Th_6Mn_{23}H_{30}$是铁磁性,$T_C=321K$,$\mu_{Mn}=0.8\mu_B$(Malik 等,1977)。在早期工作中,当第一次发现 $Y_6Mn_{23}H_{25}$出现顺磁性时,在磁化率曲线上靠近 153K 处出现的反常尖峰的原因,曾是一个引起争论的问题。现在可以相信是由反铁磁性转变引起的,并已经被中子衍射研究(Hardman-Rhyne 等,1984a),Mössbauer 谱(Stewart 等,1981a)和磁化率测量(Kozlowski 等,1990)所证实。

中子衍射研究表明在 Y_6Mn_{23}中锰磁矩作铁磁性耦合,有 4 个 Mn 位置(b.d,f_1 and f_2)。在 $Y_6Mn_{23}D_{25}$中,锰磁矩在温度约 175K 以下的 b 和 f_2 位置是反铁磁序的,而在 d 和 f_1 位置上则没有有序的磁矩。这种磁有序化伴随有从 f.c.c. 结构到表现为单胞为正交对称的结构相变(Commandre 等,1979;Hardman-Rhyne 等,1984a;James 等,1983;Crowder 和 James,1983)。另一方面,Th_6Mn_{23}低到温度 4K 也没有磁有序化,$Th_6Mn_{23}D_{30}$在低温时保持 f.c.c. 对称,呈现具有 $T_C=329K$ 的铁磁性,b 位上的 Mn 磁矩与其他三个晶位的磁矩都是铁磁性耦合。

• p. 385 •

一般都认为这些 Mn 化合物中磁有序依赖于 Mn 原子间的距离。然而,Hardman-Rhyne 等人(1984a)发现在 Y_6Mn_{23}和 Th_6Mn_{23}中 Mn-Mn 距离相似,在氘化物 $Y_6Mn_{23}D_x$ 和 $Th_6Mn_{23}D_x$ 中也如此。因此,他们强调在这些材料中,R 的电子作用是一个需要着重考虑的因素,相反磁行为的来源是 Y 是三价而 Th 是四价。

也研究了含有磁性 R 元素的 R_6Mn_{23}氢化物(Crowder 和 James,1983)。对 R=Er(Stewart 等,1981b)和 R=Dy 或 Tm(Gubbens 等,1983b;Buschow 等,1982b)的 Mössbauer 谱研究指出,吸氢后 R 矩保持它们的自由离子值。对 R=Nd 或 Sm(Buschow,1981)和 R=Gd,Ho 和 Er(Pourarian 等,1980)的化合物,发现氢吸收后 R-Mn 结合明显减弱。还报道过有关 $Gd_6Mn_{23}H_x$(Wortmann 和 Zukrowski,1989),$Y_6Mn_{23}H_{10}$和 $Th_6Mn_{23}H_{17.6}$(Malik 等,1984)和 $Th_{1-y}Y_yMn_{23}H_x$(Boltich 等,1982)的研究。

RMn_2

除 $TiMn_2$ 和 $ZrMn_2$ 外的 RMn_2 化合物都有 C15 立方 Laves 相结构,氢化后,即使体积膨胀高达 30%,这个结构依旧保持不变。氢吸收导致磁性的种种变化:$ScMn_2$ 和 $LuMn_2$ 从 Pauli 顺磁性转变到铁磁性,$ThMn_2$ 保持它的 Pauli 顺磁性,$GdMn_2$ 显示磁化强度减小,而 $DyMn_2$ 和 $ErMn_2$ 当完全氢化时,丧失它的磁有序(Buschow 和 Sherwood,1977;

Buschow，1982；Gubbens 等，1983a；Viccaro 等，1980)。

特别是 YMn_2H_x 显示了磁性随 x 的变化有十分引人注目的改变(Buschow 和 Sherwood，1977)。当氢含量在一个很宽的、相当均匀的范围内增加时，对应氢含量的中间数值，锰产生了铁磁矩，但在最高的浓度水平上，它又消失了。Shiga 等人(1983)确认化合物 YMn_2 起先认为是 Pauli 顺磁性，实际上是一个具有 100K Néel 温度 T_N 的巡游反铁磁性。在以后的工作中，Fujii 等人(1987)重新测定了 YMn_2H_x 的磁性质，并揭示在 α-相和完全氢化的 β-相($x=4.4$)之间存在一个中间相，即亚稳 β' 相($0.5\leqslant x<3.5$)。铁磁性仅仅稳定有 β' 相中，β' 相中的氢仅占据在两个 Y 和 Mn 原子形成的四面体间隙位。铁磁性出现归结于这个相的电子结构，并不存在任何临界 Mn-Mn 距离：如果氢充当电子施主，则在 YMn_2 的态密度曲线 E_F 上面的尖峰就会被填满。Fujiwara(1988)报道了用 ^{55}Mn 和 ^{1}H 零场 NMR 谱获得的结果与 YMn_2H_x 的磁性质变化相似。

• p. 386 •

化合物 $ZrMn_2$ 是一个 Cl4 六方晶 Laves 相结构，并给出一个从 $ZrMn_{1.8}$ 到 $ZrMn_{3.8}$ 的很宽的均匀范围。氢吸收使顺磁性的 $ZrMn_2$ 变成铁磁性(Jacob 等，1980b；Van Essen 和 Buschow，1980；Nishimiya 等，1979；Didisheim 和 Fischer，1984)。另外，Pourarian 等人(1981)和 Fujii 等人(1982b)报告，通过氢化过程，非化学计量化合物 $ZrMn_{2+x}$ 从顺磁性材料变到自旋玻璃态(基本上是铁磁行为)，表明 Mn 磁矩受到铁磁性和反铁磁性耦合的竞争。有序化磁矩随非化学计量 Mn 原子的增加而增加，过量的 Mn 原子有～$0.5\mu_B$ 的有序磁矩(见图 13-27)。对 Zr 基赝三元氢化物，包括 $Zr(Mn,Fe)_2H_x$ 和 $(Zr,Ti)Mn_2H_x$(Fujii 等，1982c)和 $ZrMn_2T_{0.8}H_x$(T=Fe，Co，Ni 或 Cu)(Rambabu 等，1983；Zhang 等，1987)也都作过研究。

C14 Laves 相 Ti-Mn 化合物均匀范围从 $TiMn_2$ 延伸到 $TiMn_{1.22}$。这些化合物中，化学计量的 $TiMn_2$ 完全不能吸氢，但是 $TiMn_{1.5}$ 却是一个非常好的氢吸收剂。Hempelmann 和 Hilsher(1980)和 Hempelmann 等人(1983)详细报告了 Ti-Mn 化合物和它们相应的氢化物的磁学研究：在非氢化态时，所有化合物均是顺磁性，有与温度无关的磁化率，氢吸附后，转变为铁磁性(见图 13-28)。氢化物中铁磁性的发生归结于体积膨胀引起能带变狭和 E_F 上态密度的增加。Fruchart 等人(1984)用中子衍射对 $Ti_{1.2}Mn_{1.8}D_3$ 的研究显示在磁化有序态时，在 6h 位置上的 Mn 原子形成具有每个 Mn 原子 $0.308\mu_B$ 磁矩的铁磁层，而其他 Mn 原子和 Ti 原子保持非磁性。Mn 磁矩的出现与在铁磁层中 Mn-Mn 距离增加 3.4%或 12.9%有关。

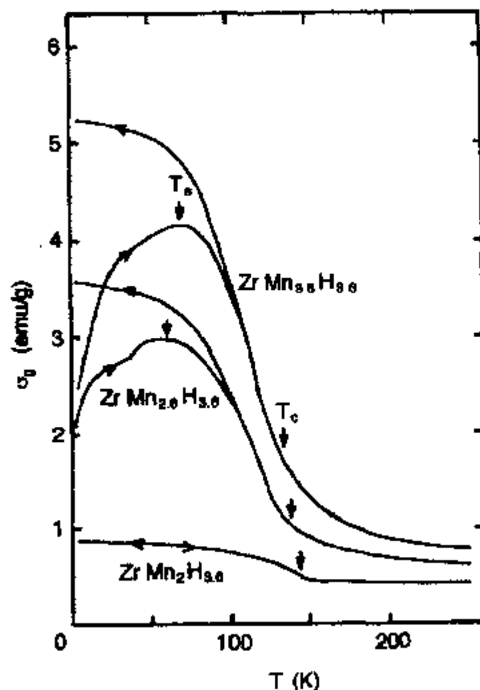


图 13-27 $ZrMn_{2+x}H_{3.6}$ 系统的磁化强度的温度关系，磁场为 21kOe($1.67MAm^{-1}$)

其他 Mn 基化合物

中子衍射研究表明 $Pd_3MnD_{0.5-0.6}$具有每个 Mn 原子 4.8μ_B 磁矩的共线的反铁磁结构(Rodic 等,1989;Ahlzén 等,1989)。

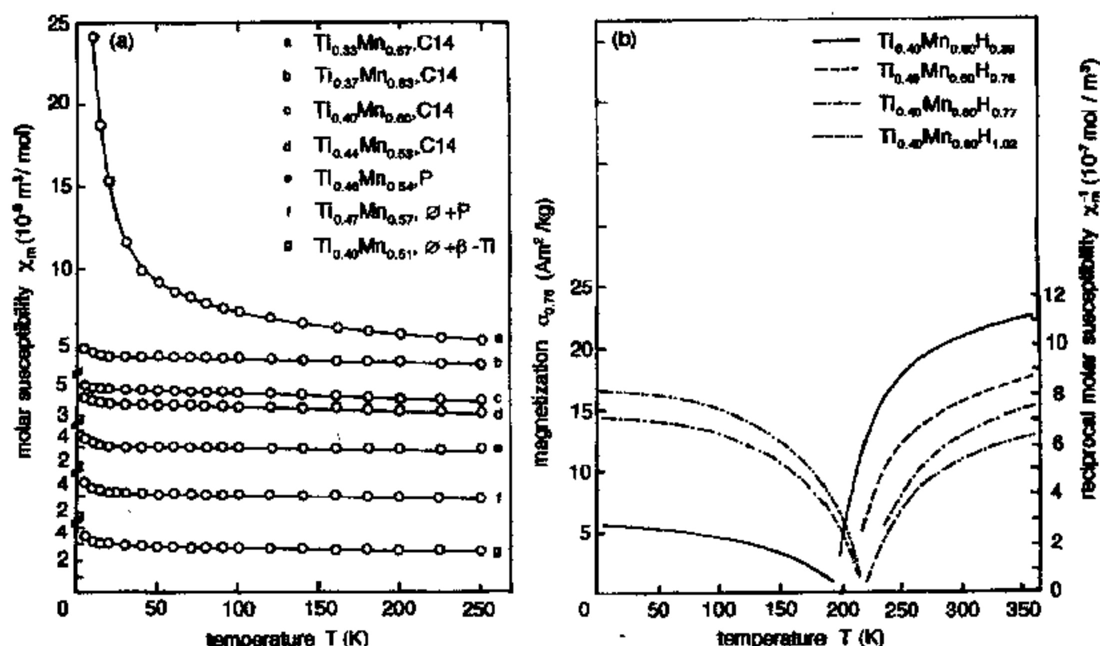


图 13-28 (a)Ti-Mn 合金系的磁化率的温度关系;(b)氢化物 $Ti_{0.4}Mn_{0.6}H_x$ 的磁化强度和磁化率倒数的温度关系。得允许复印自 Hempelmann 等(1983)

· p. 387 ·

13.7.2.5 其他三元氢化物

稀土化合物

稀土金属 Gd 与非磁性元素结合的化合物如 $GdRh_2$ 和 $GdRu_2$(Jacob 等,1980a),吸氢使磁有序温度下降。另一方面,在 $GdCu_2$ 和 GdM 中(M=Rh,Pd,Cu,Ag 或 Au)(de Graaf 等,1982a;de Vries 等,1985)看到的却是实际上的增加。因为在这两种情况下,^{155}Gd 核的 IS 增加与在 Gd 位置上 s 电子密度的贫化有关,并产生从 Gd 到 H 的电荷转移(Jacob 等,1980b;de Graaf 等,1982b)。这些行为上的差别归结为 RKKY 相互作用的性质,在数量和符号上依赖于在振荡方式中传导电子浓度。这意味着后者的贫化并不一定与 R-R 耦合作用的减弱有关(de Graaf 等,1982a)。

用^{151}Eu Mössbauer 谱研究了铕化物 $EuMg_2$,$EuNi_5$,$EuRh_2$ 和 EuPd 中 Eu 原子的电子态因氢而感生的变化(Cohen 等,1978;Oliver 等,1978;Buschow 等,1977):吸氢后形成 EuH_2 材料,并且铕价态从 Eu^{3+}变到 Eu^{2+}。对 $Ca_{1-x}Eu_xRuH_6$,用 ESR 研究(Bowman,Jr. 和 Moyer Jr.,1991)和 $EuLiH_3$ 的 NMR 研究都证实了 Eu 基氢化物中 Eu^{2+}的存在。

· p. 388 ·

杂类化合物

Huang 等人(1981)研究了有关氢对弱巡游铁磁体磁性的影响,如 $ZrZn_{1.9}$和 $TiBe_{2-x}$

Cu_x 系列化合物等。测过的其他材料还包括由 Zogal 等人(1984)研究的锕系化合物 ThNiAl和 UNiAl。

13.7.3 磁场中的金属-氢系统

13.7.3.1 在氢气氛下原位测量磁化强度

对不太稳定的氢化物,在试验期间必须防止氢的分解,这就要求对磁化强度作原位测量,实验应在氢正压条件下完成,这样的测量方法能够提供有关氢化物相形成的有用信息。

Frieske 和 Wicke(1973)为了测量α和β相之间的相界,采用磁天平测量 PdH_x 的磁化率。在这方法中,一般用电子微天平通过 Faraday 方法来测量磁化率,撤去磁场后,用重量分析测定氢含量。Bauer(1980)用小型器件在超高氢压下,在 GPa 范围测量了不同 NiCu 合金的磁化强度。Yamaguchi 等人(1982a)发展了一种联系着(p-c-t)测量装置的振动样品磁强计:记录磁化强度-温度等压线,给出磁化强度的分段变化,例如在 RCo_5H_x(R=La,Nd,Pr 和 Sm)系统中,α,β和γ相之间发生的转变(Yamaguchi 等,1982b,1983b)。为了相同的目的,Bozukov 等人(1990)建造了一个连接 p-c-t 测量单元的提拉样品磁强计。另外,Larsen 和 Livesay(1979)发展了原位磁转矩计来监测 $SmCo_5$ 薄膜的氢化动力学,而 Martin 和 Bauer(1986)用热磁分析研究了各种不稳定铁磁性氢化物的分解过程。

13.7.3.2 磁场对金属-氢系统的影响

曾对磁场在化学系统中的作用非常有兴趣,由顺磁性或抗磁性类组成的化学系统中,磁性能量要比热能和活化能小得多,因此一般讲,即使用几个特斯拉的磁场,化学平衡也没有影响。然而对铁磁性氢化物-氢系统,与热能比较,磁性能量就不能忽略了。在外加磁场时,由于磁自由能的降低,如果铁磁矩依赖于氢浓度的话,化学平衡就朝着成为高磁矩氢化物的方向移动。

• p. 389 •

Kuijpers(1973)施加 1T 外场,首次观察到在 $LaCo_5$-H 系统中氢平衡压增加 0.6%。可以推测,在较高磁场中,这种作用将会更大。Yamaguchi 等人(1987a,1989b)在室温下将场增加到 14T,在相同系统的 β-γ 两相范围内观察到压力从 0.1535 增加到 0.1859MPa(即增加 21%)。

由于在两相中磁化强度的加权平均作用,在两相范围,饱和磁化强度 M_s 随氢含量呈线性变化,因此 M_s 以恒定的 ΔM_s 比率而变化(以每 mol H 的磁化强度来表示),当氢从固体中解吸时,ΔM_s 是正还是负决定于在解吸过程中磁化强度是增加还是减少。在场 H 的影响下,磁性自由能在氢解吸时按-$\Delta M_s H$ 而变化。这被气相的自由能变化 $(RT/2)(\ln P_H-\ln P_0)$ 所补偿,这里的 P_H 为在磁场中氢的平衡压;P_0 是零场时的压力。平衡条件表示如下:

$$\ln(P_H/P_0) = 2(\Delta M_s)H/RT \tag{13-26}$$

这个热力学方程随实验结果而作定性和定量的变化(Yamanoto 等,1989a),对数的压力变化 $\ln(P_H/P_0)$ 和外场 H 成比例,对 $LaCo_5H_x$ 系统,这个值与用 $\Delta M_s=16.4JT^{-1}(mol\ H)^{-1}$

值计算的结果非常符合。

Yamamoto 等人(1991)对 $GdCo_5H_x$ 系统观察到相反的磁场影响,即氢平衡压下降。在这个系统中的两相范围,是由低磁化强度、低氢的 α 相和高磁化强度、高氢的 β 相所组成,在室温下的 ΔM_s 为负值。由于外场作用使平衡朝着能量有利的 β 相移动。Yamamoto 及其同事也报道了在这情况下的单个氢化物相,$Y_2Co_7H_x$ 的 β 相,显示出磁场对氢压所感生的作用(Yamamoto 等,1991)。另外,Yamamoto 等人(1989b)在 $LaCo_5$-H 系统中首次发现磁场的影响在(p-c-t)曲线中的变化:其结果如图 13-29 所示,在 12T 外场的影响下,根据方程式(13-26),(p-c-t)曲线向上移动,但它的形状没有任何变化。

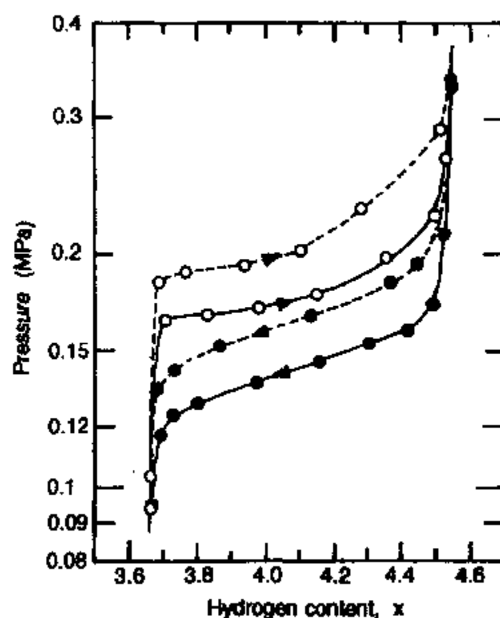


图 13-29 293.2K 下对 $LaCo_5H_x$ 的 β-γ 范围所得(p-c-t)曲线:实线为零外场,虚线为 12T 外磁场,空圈为吸氢,实圈为释氢。得允许复印自 Yamamoto 等(1989b)

13.8 致 谢

• p. 390 •

作者们感谢 M. I. Bartashevich 和 I. Yamamoto 为本文所作的文献调查。感谢日本教育、科学和文化部为从俄罗斯乌拉尔州立大学来的 M. I. Bartashevich 提供了在国立横滨大学期间的资助。

13.9 参考文献

Adachi, G., Niki, K., Shiokawa, J. (1981), *J. Less-Common Met. 81*, 345.
Adachi, G., Niki, K., Nagai, H., Shiokawa, J. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 213.
Ahlzén, P. J., Andersson Y., Tellgren, R., Rodic, D., Flanagan, T. B., Sakamoto, Y. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 213.
Akiba, E., Ono, S. (1986), *J. Less-Common Met. 124*, L1.
Akiba, E., Nomura, K., Ono, S., Suda, S. (1980), in: *Hydrogen Energy Progress:* Veziroglu, T. N., Fueki, K., Ohta, T. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 881–889.
Akiba, E., Nomura, K., Ono, S., Suda, S. (1982), *Int. J. Hydrogen Energy 7*, 787.
Akiba, E., Hayakawa, H., Ishido, Y., Nomura, K., Shin, S. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 291.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I. (1990), *J. Less-Common Met. 166*, 107.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V. (1984), *Sov. Phys.–JETP 60*, 356.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Kudrevatykh, N. V., Tarasov, Y. N. (1985a), *Phys. Met. Metall. 60*, 26.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Tarasov, E. N. (1985b), *Sov. Phys.–JETP 62*, 551.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Havela, L., Sechovsky, V. (1986a), *Phys. Status Solidi (a) 98*, K47.
Andreev, A. V., Deraygin, A. V., Kudrevatykh, N. V., Mushnikov, N. V., Reimer, V. A., Terent'yev, S. V. (1986b), *Sov. Phys.–JETP 63*, 608.
Andreev, A. V., Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Zadvorkin, S. M., Tarasov, Y. N. (1988), *Phys. Met. Metall. 65*, 91.
Andresen, A. F., Maeland, A. J. (Eds.) (1978), *Hydrides for Energy Storage*. Oxford: Pergamon.
Annapoorni, S., Rama Rao, K. V. S. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 424.
Annapoorni, S., Markandeyulu, G., Rama Rao, K. V. S. (1989), *J. Appl. Phys. 65*, 4955.
Annapoorni, S., Markandeyulu, G., Rama Rao, K. V. S. (1990a), *J. Appl. Phys. 68*, 1394.
Annapoorni, S., Markandeyulu, G., Rama Rao, K. V. S. (1990b), *J. Phys. Soc. Jpn. 59*, 3014.
Aoki, K., Nagano, M., Yanagitani, A., Masumoto, T. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 3314.
Apostolov, A., Bozukov, L., Stanev, N., Mydlarz, T. (1988), *J. de Phys. 49*, C8-517.
Apostolov, A., Bozukov, L., Stanev, N., Mydlarz, T. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 286.
Aubertin, F., Whittle, G. L., Campbell, S. J., Gonser, U. (1987), *Phys. Status Solidi (a) 104*, 397.
Aubertin, F., Gonser, U., Becker, G., Detemple, I. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 243.
Avrami, M. (1939), *J. Chem. Phys. 7*, 1103.
Ball, M. C., Casson, M. J. (1973), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 34.
Ball, M. C., Norwood, L. S. (1969), *J. Chem. Soc. A* 1633.
Bartashevich, M. I., Andreev, A. V. (1990), *Physica B162*, 52.
Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V. (1984), *Sov. Phys. Solid State 26*, 914.
Bartashevich, M. I., Deryagin, A. V., Kudrevatykh, N. V., Tarasov, E. N. (1983), *Sov. Phys.–JETP 57*, 662.
Bartashevich, M. I., Ivanov, O. A., Kelarev, V. V., Kudrevatykh, N. V., Proshkin, I. Y., Chuev, V. V. (1988), *Sov. Phys.–JETP 67*, 1906.
Bartashevich, M. I., Goto, T., Yamaguchi, M., Yamamoto, I. (1992), *Solid State Commun. 82*, 201.
Bartolomé, J., Luis, F., Fruchart, D., Miraglia, S., Obbade, S., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 101*, 411.
Bauer, H. J. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18*, 1267.
Bechman, C. A., Goudy, A., Takeshita, T., Wallace, W. E., Craig, R. S. (1976), *Inorg. Chem. 15*, 2184.
Belin, E., Gupta, M., Zolliker, P., Yvon, K. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 267.
Benham, M. J., Bennington, S. M., Ross, D. K., Noréus, D., Yamaguchi, M. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 283.
Bernauer, O. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 164*, 1381.
Berthier, Y., de Saxcé, T., Fruchart, D., Vulliet, P. (1985), *Physica B130*, 520.
Boltich, E. B., Malik, S. K., Wallace, W. E. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 111.
Boltich, E. B., Pourarian, F., Wallace, W. E., Smith, H. K., Malik, S. K. (1981), *Solid State Commun. 40*, 117.
Boltich, E. B., Wallace, W. E., Pourarian, F., Malik, S. K. (1982), *J. Phys. Chem. 86*, 524.
Boulet, J. M., Gerard, N. (1983), *J. Less-Common Met. 89*, 151.
Bowman, Jr., R. C., Craft, B. D., Tadlock, W. E., Venturini, E. L., Cantrell, J. S. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3036.
Bowman, Jr., R. C., Moyer, Jr., R. O. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 459.
Bozukov, L., Apostolov, A., Mydlarz, T. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 555.
Brindley, G. W. (1959), *Kinetics of High-Temperature Processes*. New York: Wiley, pp. 217–222.
Bronger, W., Auffermann, G. (1990), *J. Less-Common Met. 158*, 163.
Bronger, W., Jansen, K., Müller, P. (1990), *J. Less-Common Met. 161*, 299.
Budzynski, M., Kochetov, O. I., Subotowicz, M., Niezgoda, H., Spustek, H., Tanska-Krupa, W. (1987), *Phys. Status Solidi (b) 140*, 589.
Burger, J. P., Schlapbach, L., Maier, U., Vedel, I. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 569.
Busch, G., Schlapbach, L., Stucki, F., Fischer, P., Andresen, A. F. (1979), *Int. J. Hydrogen Energy 4*,

29.
Buschow, K. H. J. (1976), *Solid State Commun. 19,* 421.
Buschow, K. H. J. (1977a), *Solid State Commun. 21,* 1031.
Buschow, K. H. J. (1977b), *J. Less-Common Met. 51,* 173.
Buschow, K. H. J. (1980), *J. Less-Common Met. 72,* 257.
Buschow, K. H. J. (1981), *Solid State Commun. 40,* 207.
Buschow, K. H. J. (1982), *J. Magn. Magn. Mater. 29,* 91.
Buschow, K. H. J. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 40,* 224.
Buschow, K. H. J. (1984a), in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths:* Gschneidner, Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 1–111.
Buschow, K. H. J. (1984b), *J. Less-Common Met. 97,* 185.
Buschow, K. H. J., de Châtel, P. F. (1979), *Pure Appl. Chem. 52,* 135.
Buschow, K. H. J., Sherwood, R. C. (1977), *J. Appl. Phys. 48,* 4643.
Buschow, K. H. J., Sherwood, R. C. (1978), *J. Appl. Phys. 49,* 1480.
Buschow, K. H. J., van der Kraan, A. M. (1983), *J. Less-Common Met. 91,* 203.
Buschow, K. H. J., van Diepen, A. M. (1976), *Solid State Commun. 19,* 79.
Buschow, K. H. J., van Diepen, A. M. (1979), *Solid State Commun. 31,* 469.
Buschow, K. H. J., van Essen, R. M. (1979), *Solid State Commun. 32,* 1241.
Buschow, K. H. J., van Mal, H. H. (1972), *J. Less-Common Met. 29,* 203.
Buschow, K. H. J., Cohen, R. L., West, K. W. (1977), *J. Appl. Phys. 48,* 5289.
Buschow, K. H. J., Smit, P. H., van Essen, R. M. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18,* 1261.
Buschow, K. H. J., Bouten, P. C. P., Miedema, A. R. (1982a), *Rep. Prog. Phys. 45,* 937.
Buschow, K. H. J., Gubbens, P. C. M., Ras, W., van der Kraan, A. M. (1982b), *J. Appl. Phys. 53,* 8329.
Cantrell, J. S., Bowman, Jr., R. C. (1987), *J. Less-Common Met. 130,* 69.
Chase, Jr., M. W., Davis, C. A., Downey, Jr., J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A., Syverud, A. N. (1985), *J. Phys. Chem. Ref. Data 14,* Suppl. No. 1, 1266.
Chung, Y., Takeshita, T., McMasters, O. D., Gschneidner, Jr., K. A. (1980), *J. Less-Common Met. 74,* 217.
Coey, J. M. D., Yaouanc, A., Fruchart, D., Fruchart, R., l'Héritier, P. (1987), *J. Less-Common Met. 131,* 419.
Cohen, R. L., West, K. W., Buschow, K. H. J. (1978), *Solid State Commun. 25,* 293.
Cohen, R. L., West, K. W., Oliver, F., Buschow, K. H. J. (1980), *Phys. Rev. B21,* 941.
Commandre, M., Fruchart, D., Rouault, A., Sauvage, D., Shoemaker, C. B., Shoemaker, D. P. (1979), *J. de Physique Lett. 40,* L639.
Corrêa, M. H. P., Vasquez, A., da Costa, M. I., Viccaro, P. J., da Silva, C. E. T. G. (1981), *Solid State Commun. 40,* 211.
Corrêa, M. H. P., Schreiner, W. H., Schmidt, J. E., Viccaro, P. J., Vasquez, A. (1985), *J. Phys. F15,* 1779.
Crowder, C. E., James, W. J. (1983), *J. Less-Common Met. 95,* 1.
da Silva, E. Z., Strange, P., Temmerman, W. M., Gyorffy, B. L. (1987), *Phys. Rev. B36,* 3015.
Darriet, B., Soubeyroux, J. L., Pezat, M., Fruchart, D. (1984), *J. Less-Common Met. 103,* 153.
de Graaf, H., Thiel, R. C., Buschow, K. H. J. (1982a), *J. Phys. F12,* 1239.
de Graaf, H., Thiel, R. C., Buschow, K. H. J. (1982b), *J. Phys. F12,* 2079.
de Jongh, L. J., Bartolomé, J., Greidanus, F. J. A. M., de Groot, H. J. M., Stipdonk, H. L., Buschow, K. H. J. (1981), *J. Magn. Magn. Mater. 25,* 207.
de Réotier, P. D., Fruchart, D., Wolfers, P., Vulliet, P., Yaouanc, A., Fruchart, R., l'Héritier, P. (1985), *J. de Phys. 46,* C6-249.
de Réotier, P. D., Fruchart, D., Pontonnier, L., Vaillant, F., Wolfers, P., Yaouanc, A., Coey, J. M. D., Fruchart, R., l'Héritier, P. (1987), *J. Less-Common Met. 129,* 133.
de Saxcé, T., Berthier, Y., Fruchart, D. (1985), *J. Less-Common Met. 107,* 35.
de Vries, J. W. C., Thiel, R. C., Buschow, K. H. J. (1985), *Physica B128,* 183.
Deryagin, A. V., Moskalev, V. N., Mushnikov, N. V., Terent'yev, S. V. (1984a), *Phys. Met. Metall. 57,* 39.
Deryagin, A. V., Kudrevatykh, N. V., Moskalev, V. N., Mushnikov, N. V. (1984b), *Phys. Met. Metall. 58,* 96.
Deryagin, A. V., Kazakov, A. A., Kudrevatykh, N. V., Moskalev, V. N., Mushnikov, N. V., Terent'yev, S. V. (1985), *Phys. Met. Metall. 60,* 81.
Didisheim, J. J., Fischer, P. (1984), *J. Less-Common Met. 103,* 267.
Didisheim, J. J., Yvon, K., Shaltiel, D., Fischer, P. (1979), *Solid State Commun. 31,* 47.
Didisheim, J. J., Zolliker, P., Yvon, K., Fischer, P., Schefer, J., Gubelmann, M., Williams, A. F. (1984), *Inorg. Chem. 23,* 1953.
Duffer, P., Gualtieri, D. M., Rao, V. U. S. (1976), *Phys. Rev. Lett. 37,* 1410.
Dunlap, B. D., Shenoy, G. K., Friedt, J. M., Viccaro, P. J., Niarchos, D., Kierstead, H., Aldred, A. T., Westlake, D. G. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 7682.
Erofeev, B. V. (1946), *Dokl. Akad. Nauk SSSR 52,* 511.
Fahim, R. B., Kolta, G. A. (1970), *J. Phys. Chem. 74,* 2502.
Ferreira, L.P., Guillen, R., Vulliet, P., Yaouanc, Y., Fruchart, D., Wolfers, P., l'Héritier, P., Fruchart, R. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 53,* 145.
Fischer, P., Furrer, A., Busch, G., Schlapbach, L. (1977), *Helv. Phys. Acta 50,* 421.

Fischer, P., Schefer, J., Yvon, K., Schlapbach, L., Riesterer, T. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 39.
Fish, G. E., Rhyne, J. J., Sankar, S. G., Wallace, W. E. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 2003.
Fisher, P. W., Watson, J. S. (1980), in: *Hydrogen Energy Progress:* Veziroglu, T. N., Fueki, K., Ohta, T. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 839–847.
Flanagan, T. B. (1978), in: *Hydrides for Energy Storage:* Andresen, A. F., Maeland, A. J. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 135–150.
Flanagan, T. B., Oates, W. A. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 49–85.
Friedt, J. M., Vasquez, A., Sanchez, J. P., l'Héritier, P., Fruchart, R. (1986), *J. Phys. F16*, 651.
Frieske, H., Wicke, E. (1973), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77*, 48.
Fruchart, D., Commandré, M., Sauvage, D., Rouault, A., Tellgren, R. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 55.
Fruchart, D., Soubeyroux, J. L., Hempelmann, R. (1984), *J. Less-Common Met. 99*, 307.
Fruchart, D., Berthier, Y., de Saxcé, T., Vuillet, P. (1987a), *J. Less-Common Met. 130*, 89.
Fruchart, D., Vaillant, F., Yaouanc, A., Coey, J. M. D., Fruchart, R., l'Héritier, P., Riesterer, T., Osterwalder, J., Schlapbach, L. (1987b), *J. Less-Common Met. 130*, 97.
Fruchart, D., Pontonnier, L., Vaillant, F., Bartolomé, J., Fernandez, J. M., Puertolas, J. A., Rillo, C., Regnard, J. R., Yaouanc, A., Fruchart, R., l'Héritier, P. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24*, 1641.
Fruchart, D., Miraglia, S., Obbade, S., Ezekwenna, P., l'Héritier, P. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 291.
Fuggle, J. C., Hillebrecht, F. U., Zeller, R., Zolnierek, Z., Bennett, P. A., Freiburg, C. (1983), *Phys. Rev. B27*, 2145.
Fujii, H., Pourarian, F., Sinha, V. K., Wallace, W. E. (1981), *J. Phys. Chem. 85*, 3112.
Fujii, H., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1982a), *J. Magn. Magn. Mater. 27*, 215.
Fujii, H., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1982b), *J. Less-Common Met. 88*, 187.
Fujii, H., Sinha, V. K., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1982c), *J. Less-Common Met. 85*, 43.
Fujii, H., Fujimoto, J., Takeda, S., Hihara, T., Okamoto, T. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 223.
Fujii, H., Okamoto, T., Wallace, W. E., Pourarian, F., Morisaki, T. (1985), *J. Magn. Magn. Mater. 46*, 245.
Fujii, H., Saga, M., Okamoto, T. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 25.
Fujita, Y., Yamaguchi, M., Yamamoto, I. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 633.
Fujiwara, K. (1988), *J. Phys. Soc. Jpn. 57*, 2133.
Fujiwara, K., Ichinose, K., Tsujimura, A. (1987), *J. Phys. Soc. Jpn. 56*, 2149.
Fujiwara, K., Ichinose, K., Nagai, H., Tsujimura, A. (1988), *J. de Phys. 49*, C8-519.
Fujiwara, K., Ichinose, K., Nagai, H., Tsujimura, A. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 90–91*, 561.
Furrer, A., Fischer, P., Hälg, W., Schlapbach, L. (1978), in: *Hydrides for Energy Storage:* Andresen, A. F., Maeland, A. J. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 73–82.
Gainsford, G. J., Calvert, L. D., Murray, J. J., Taylor, J. B. (1983), *Adv. X-ray Anal. 26*, 163.
Gamo, T., Moriwaki, Y., Yanagihara, N., Yamashita, T., Iwaki, T. (1985), *Int. J. Hydrogen Energy 10*, 39.
Garcia, J., Bartolomé, J., del Rio, M. S., Marcelli, A., Fruchart, D., Miraglia, S. (1989a), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 277.
Garcia, J., Marcelli, A., del Rio, M. S., Bartolomé, J., Fruchart, D., Miraglia, S., Vaillant, F. (1989b), *Physica B158*, 521.
Gaviko, V. S., Korolyov, A. V., Mushnikov, N. V. (1990), *J. Less-Common Met. 167*, 119.
Gavra, Z., Mintz, M. H., Kimmel, G., Hadari, Z. (1979), *Inorg. Chem. 18*, 3595.
Gavra, Z., Kimmel, G., Gefen, Y., Mintz, M. H. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 4548.
Geibel, C., Goldacker, W., Keiber, H., Oestreich, V., Rietschel, H., Wühl, H. (1984), *Phys. Rev. B30*, 6363.
Goto, T., Yamaguchi, M., Kobayashi, T., Yamamoto, I. (1991), *Solid State Commun. 77*, 867.
Goto, T., Katori, H. A., Sakakibara, T., Yamaguchi, M. (1992), *Physica B177*, 255.
Goudy, A., Wallace, W. E., Craig, R. S., Takeshita, T. (1978), *Adv. Chem. Ser. 157*, 312.
Gould, R. W. (1971), in: *Characterization of Ceramics:* New York: Marcel Dekker, pp. 395–417.
Griessen, R., Riesterer, T. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 219–284.
Gruen, D. M., Mendelsohn, M. H., Sheft, I. (1978), *Solar Energy 21*, 153.
Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M. (1978), *J. Magn. Magn. Mater. 9*, 349.
Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J. (1981), *Solid State Commun. 37*, 635.
Gubbens, P. C. M., Ras, W., van der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J. (1983a), *Phys. Status Solidi (b) 177*, 277.
Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J. (1983b), *J. Magn. Magn. Mater. 30*, 383.
Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J. (1984a), *J. Appl. Phys. 56*, 2547.
Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M., Buschow, K. H. J. (1984b), *J. Phys. F14*, 235.
Gupta, M. (1982a), *J. Less-Common Met. 88*, 221.
Gupta, M. (1982b), *Solid State Commun. 42*, 501.
Gupta, M. (1984a), *J. Less-Common Met. 101*, 35.
Gupta, M. (1984b), *J. Less-Common Met. 103*, 325.
Gupta, M. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 219.
Gupta, M. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 517.
Gupta, M., Belin, E., Schlapbach, L. (1984), *J. Less-Common Met. 103*, 389.
Gupta, M., Schlapbach, L. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 139–217.
Gupta, M., Temmerman, W. M. (1991), *J. Phys.: Con-*

dens. Matter 3, 871.
Hall, W. H. (1949), *Proc. Phys. Soc. A62*, 741.
Hancock, J. D., Sharp, J. H. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 74.
Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill, p. 909.
Hardman, K., Rhyne, J. J., Smith, K., Wallace, W. E. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 97.
Hardman-Rhyne, K., Rhyne, J. J., Prince, E., Crowder, C., James, W. J. (1984a), *Phys. Rev. B29*, 416.
Hardman-Rhyne, K., Smith, H. K., Wallace, W. E. (1984b), *J. Less-Common Met. 96*, 201.
Harris, I. R., McGuiness, P. J. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1273.
Harris, I. R., Noble, C., Bailey, T. (1985), *J. Less-Common Met. 106*, L1.
Hashimoto, H. (1961), *Kogyoukagaku 64*, 1166.
Hayakawa, H., Ishido, Y., Nomura, K., Uruno, H., Ono, S. (1984), *J. Less-Common Met. 103*, 277.
Hayakawa, H., Nomura, K., Ishido, Y., Akiba, E., Shin, S., Asano, H., Izumi, F., Watanabe, N. (1988), *J. Less-Common Met. 143*, 315.
Hempelmann, R., Hilscher, G. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 103.
Hempelmann, R., Ohlendorf, D., Wicke, E. (1978), in: *Hydrides for Energy Storage:* Andresen, A. F., Maeland, A. J. (Eds.). Oxford: Pergamon, pp. 407–415.
Hempelmann, R., Wicke, E., Hilscher, G., Wiesinger, G. (1983), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87*, 48.
Hillebrecht, F. U., Fuggle, J. C., Bennett, P. A., Zolnierek, Z., Freiburg, C. (1983), *Phys. Rev. 27*, 2179.
Hilscher, G., Wiesinger, G., Hempelmann, R. (1981), *J. Phys. F11*, 2161.
Hinshelwood, C. N., Bowen, E. J. (1920), *Phil. Mag.*, S. 6, 40, 569.
Hirosawa, S., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 43*, 187.
Höchst, H., Colavita, E., Buschow, K. H. J. (1985), *Phys. Rev. B31*, 6167.
Hofer, L. J. E., Cohn, E. M., Peebles, W. C. (1950), *J. Phys. Colloid. Chem. 54*, 1161.
Hu, B. P., Coey, J. M. D. (1988), *J. Less-Common Met. 142*, 295.
Huang, S. Z., Wu, M. K., Meng, R. L., Chu, C. W., Smith, J. L. (1981), *Solid State Commun. 38*, 1151.
Inoue, J., Shimizu, M. (1985), *J. Phys. F15*, 1511.
Ishido, Y., Nishimiya, N., Suzuki, A. (1977), *Denki Kagaku 45*, 52.
Ishido, Y., Nomura, K., Ono, S. (1978), *Denki Kagaku 11*, 620.
Ishido, Y., Kawamura, M., Ono, S. (1980), in: *Hydrogen Energy Progress:* Veziroglu, T. N., Fueki, K., Ohta, T. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 2219–2234.
Ishido, Y., Ono, S., Akiba, E. (1986), *J. Less-Common Met. 120*, 163.
Ishikawa, H. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, A31.
Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H., Ishii, E. (1985), *J. Less-Common Met. 107*, 105.
Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H., Ishii, E. (1986), *J. Less-Common Met. 120*, 123.
Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H., Ishii, E. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 164*, 1409.
Isnard, O., Miraglia, S., Soubeyroux, J. L., Fruchart, D. (1990), *J. Less-Common Met. 162*, 273.
Jacob, I., Bauminger, E. R., Davidov, D., Felner, I., Ofer, S., Shaltiel, D. (1980a), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18*, 1269.
Jacob, I., Davidov, D., Shaltiel, D. (1980b), *J. Magn. Magn. Mater. 20*, 226.
James, W. J., van Schalkwyk, T. G. D., Crowder, C. E. (1983), *J. Less-Common Met. 94*, 221.
Jander, W. (1927), *Z. Anorg. Allg. Chem. 163*, 1.
Jones, D. G. R., Abell, J. S., Harris, I. R. (1990a), *J. Appl. Phys. 67*, 5001.
Jones, D. G. R., McGuiness, P. J., Abell, J. S., Harris, I. R. (1990b), *J. Less-Common Met. 158*, 153.
Jones, D. G. R., Abell, J. S., Harris, I. R. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1285.
Kadir, K., Kritikos, M., Noréus, D., Andresen, A. F. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 36.
Kanematsu, K., Sugiyama, T., Sekine, M., Okagaki, T., Kobayashi, K. I. (1989), *J. Less-Common Met. 147*, 9.
Kataoka, N., Li, X. G., Aoki, K., Masumoto, T. (1990), *J. Less-Common Met. 162*, L11.
Katz, Y., Shai, I., Lanxner, M., Mathias, H. (1978), in: *Hydrogen in Metals, Proc. 2nd Int. Cong. 1977:* Pergamon: Oxford, p. 2, IF8.
Kawamura, M., Ono, S., Mizuno, Y. (1982), in: *Proc. Miami Int. Symp. on Metal–Hydrogen Systems:* Veziroglu, T. N. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 489–500.
Kirchheim, R., Fromm, E., Wicke, E. (Eds.) (1989), *Proc. 1st Int. Symp. Combining Hydrogen in Metals and Metal Hydrides*, Stuttgart, Germany. Published in *Z. Phys. Chem. N.F. 163–164*.
Kobayashi, K., Kanematsu, K. (1986), *J. Phys. Soc. Jpn. 55*, 1336.
Kojima, K., Imai, T., Hiraoka, K., Hihara, T. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 105.
Korolev, A. V., Gaviko, V. S., Mushnikov, N. V. (1990), *Phys. Status Solidi (a) 119*, K163.
Kozlowski, A., Stewart, G. A., Obuszko, Z., Zukrowski, J. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 92*, 155.
Kritikos, M., Noréus, D. (1991), *J. Solid State Chem. 93*, 256.
Kritikos, M., Noréus, D., Bogdanovic, B., Wilczok, V. (1990), *J. Less-Common Met. 161*, 337.
Kritikos, M., Noréus, D., Andresen, A. F., Fischer, P. (1991), *J. Solid State Chem. 92*, 514.
Kuijpers, F. A. (1972), *J. Less-Common Met. 27*, 27.
Kuijpers, F. A. (1973), *Philips Research Reports*, Suppl. No. 2, 2.
Kuijpers, F. A., Loopstra, B. O. (1974), *J. Phys. Chem. Solids 35*, 301.
Lamloumi, J., Percheron-Guégan, A., Lartigue, C., Achard, J. C., Jehanno, G. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 111.
Larsen, J. W., Livesay, B. R. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 7687.

Lartigue, C., Percheron-Guégan, A., Achard, J. C., Soubeyroux, J. L. (1985), *J. Less-Common Met. 113*, 127.
Lartigue, C., Le Bail, A., Percheron-Guégan, A. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 65.
Lazaro, F., Garcia, L. M., Luis, F., Rillo, C., Bartolomé, J., Fruchart, D., Miraglia, S., Obbade, S., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 101*, 372.
Lewis, F. A., Wicke, E. (Eds.) (1986), *Proc. Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Belfast, Northern Ireland.* Published in *Z. Phys. Chem. N.F. 143–147.*
l'Héritier, P., Fruchart, R., Fruchart, D., Miraglia, S., Wolfers, P. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 647.
Libowitz, G. G., Sandrock, G. D. (Eds.) (1980), *Proc. Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides II*, Colorado Springs, CO. Published in *J. Less-Common Met. 73–74.*
Lindsay, R., Moyer, Jr., R. O., Thompson, J. S., Kuhn, D. (1976), *Inorg. Chem. 15*, 3050.
Lundin, C. E., Lynch, F. E., Magee, C. B. (1977), *J. Less-Common Met. 56*, 19.
Lupu, D., Sarbu, R., Biris, A. (1987), *Int. J. Hydrogen Energy 12*, 425.
Lynch, J. F., Reilly, J. J. (1982), *J. Less-Common Met. 87*, 225.
Malik, S. K., Takeshita, T., Wallace, W. E. (1977), *Solid State Commun. 23*, 599.
Malik, S. K., Wallace, W. E., Takeshita, T. (1978a), *Solid State Commun. 28*, 359.
Malik, S. K., Wallace, W. E., Takeshita, T. (1978b), *Solid State Commun. 28*, 977.
Malik, S. K., Boltich, E. B., Wallace, W. E. (1981), *Solid State Commun. 37*, 329.
Malik, S. K., Arlinghaus, F. J., Wallace, W. E. (1982), *Phys. Rev. B25*, 6488.
Malik, S. K., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 40*, 27–31.
Malik, S. K., Bayer, G. T., Boltich, E. B., Wallace, W. E. (1984), *J. Less-Common Met. 98*, 109.
Malinowski, M. E. (1983), *J. Less-Common Met. 89*, 1.
Mampel, K. L. (1940), *Z. Phys. Chem. A 187*, 57, 235.
Manchester, F. D. (Ed.) (1991), *Proc. Int. Symp. on Metal–Hydrogen Systems*, Banff, Canada. Published in *J. Less-Common Met. 172–174.*
Martin, W. E., Bauer, H. J. (1986), *Z. Phys. Chem. N.F. 147*, 179.
Matacotta, F. C., Ferdeghini, C., Ferretti, M., Bruzzone, G. (1983), *IEEE Trans. Magn. MAG-19*, 897.
McGuiness, P. J., Harris, I. R., Scholz, U. D., Nagel, H. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 687.
McGuiness, P. J., Zhang, X. J., Forsyth, H., Harris, I. R. (1990a), *J. Less-Common Met. 162*, 379.
McGuiness, P. J., Zhang, X. J., Yin, X. J., Harris, I. R. (1990b), *J. Less-Common Met. 158*, 359.
Meli, F., Schlapbach, L. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1252.
Mendelsohn, M. H., Gruen, D. M., Dwight, A. E. (1977), *Nature 269*, 45.
Mintz, M. H., Bloch, J. (1985), *Prog. Solid State Chem. 16*, 163.
Mintz, M. H., Gavra, Z., Hadari, Z. (1978), *J. Inorg. Nucl. Chem. 40*, 765.
Miyamura, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Oguro, K., Kato, A., Ishikawa, H. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1205.
Moosa, I. S., Johnson, G. W., Nutting, J. (1990a), *J. Less-Common Met. 158*, 51.
Moosa, I. S., Johnson, G. W., Nutting, J. (1990b), *J. Less-Common Met. 167*, 153.
Moriwaki, Y., Gamo, T., Takeshita, I., Iwaki, T. (1988), *Nihon Kagaku Kaishi* 1282.
Moriwaki, Y., Gamo, T., Seri, H., Iwaki, T. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1211.
Moruzzi, V. L., Oelhafen, P., Williams, A. R. (1983), *Phys. Rev. B27*, 7194.
Motta, N., de Crescenzi, M., Balzarotti, A. (1983), *Phys. Rev. B27*, 4712.
Murray, J. J., Post, M. L., Taylor, J. B. (1980), *J. Less-Common Met. 73*, 33.
Murray, J. J., Post, M. L., Taylor, J. B. (1981), *J. Less-Common Met. 80*, 201.
Murray, J. J., Post, M. L., Taylor, J. B. (1983), *J. Less-Common Met. 90*, 65.
Nasako, K., Yonezu, I., Fujitani, S., Furukawa, A., Yonesaki, T., Sakai, T. (1989), *Proc. MRS Int. Mtg. on Adv. Mater.*, Vol. 2. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, pp. 113–122.
Nasu, S., Neumann, H. H., Marzouk, N., Craig, R. S., Wallace, W. E. (1971), *J. Phys. Chem. Solids 32*, 2779.
Niarchos, D., Viccaro, P. J., Dunlap, B. D., Shenoy, G. K. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 7690.
Niarchos, D., Viccaro, P. J., Dunlap, B. D., Shenoy, G. K., Aldred, A. T. (1980), *J. Less-Common Met. 73*, 283.
Niarchos, D., Viccaro, P. J., Shenoy, G. K. (1981), *Hyperfine Interact. 9*, 563.
Nishimiya, N., Suzuki, A., Kuroda, H. (1979), *Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals*, Minakami, Japan. Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 385–388.
Nishimiya, N., Suzuki, A., Sekine, T., Ono, S., Asada, E. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 263.
Nomura, K., Akiba, E., Ono, S., Suda, S. (1979), *Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals*, Minakami, Japan. Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 353–356.
Nomura, K., Akiba, E., Ono, S., Suda, S. (1981), *Int. J. Hydrogen Energy 6*, 295.
Nomura, K., Uruno, H., Ono, S., Shinozuka, H., Suda, S. (1985), *J. Less-Common Met. 107*, 221.
Noréus, D. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 575.
Noréus, D., Olsson, L. G. (1983), *J. Chem. Phys. 78*, 2419.
Noréus, D., Werner, P. E. (1981), *Mater. Res. Bull. 16*, 199.
Noréus, D., Werner, P. E. (1984), *J. Less-Common Met. 97*, 215.
Noréus, D., Olsson, L. G., Werner, P. E. (1983), *J. Phys. F13*, 715.
Noréus, D., Jansson, K., Nygren, M. (1985), *Z. Phys.*

Chem. N.F. 146, 191.
Noréus, D., Törnroos, K. W., Börje, A., Szabó, T., Bronger, W., Spittank, H., Auffermann, G., Müller, P. (1988), *J. Less-Common Met. 139*, 233.
Notten, P. H. L., Einerhand, R. E. F. (1991), *Adv. Mater. 3*, 343.
Obbade, S., Miraglia, S., Fruchart, D., Pre, M., l'Héretier, P., Barlet, A. (1988), *C. R. Acad. Sci. 307*, 889.
Obbade, S., Miraglia, S., Fruchart, D., l'Héritier, P. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 161.
Obbade, S., Isnard, O., Miraglia, S., Fruchart, D., l'Héritier, P., Lazaro, F., Lera, F., Rillo, C., Buschow, K. H. J. (1991 a), *J. Less-Common Met. 168*, 321.
Obbade, S., Miraglia, S., Wolfers, P., Soubeyroux, J. L., Fruchart, D., Lera, F., Rillo, C., Malaman, B., le Caer, G. (1991 b), *J. Less-Common Met. 171*, 71.
Oesterreicher, H., Bittner, H. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18*, 1264.
Oesterreicher, K., Oesterreicher, H. (1984), *Phys. Status Solidi (a) 85*, K61.
Ohlendorf, D., Flotow, H. E. (1980a), *J. Less-Common Met. 73*, 25.
Ohlendorf, D., Flotow, H. E. (1980b), *J. Chem. Phys. 73*, 2937.
Okamoto, T., Fujii, H., Matsushima, T., Ando, Y. (1980), *Proc. JIMIS-2, Hydrogen in Metals*, Minakami, Japan. Sendai: The Japan Institute of Metals, pp. 389–392.
Okamoto, T., Fujii, H., Takeda, S., Hihara, T. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 181.
Oliver, F. W., West, K. W., Cohen, R. L., Buschow, K. H. J. (1978), *J. Phys. F Met. Phys. 8*, 701.
Oliver, F. W., Kebede, T., Thompson, K., Gilchrist, J. (1983), *Solid State Commun. 46*, 837.
Oliver, F. W., Morgan, W., Hammond, E. C., Wood, S., May, L. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3250.
Ono, S., Hayakawa, H., Suzuki, A., Nomura, K., Nishimiya, N., Tabata, T. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 63.
Ono, S., Nomura, K., Akiba, E., Ueno, H. (1985), *J. Less-Common Met. 113*, 113.
Orgaz, E., Gupta, M. (1987), *J. Less-Common Met. 130*, 293.
Osumi, Y., Suzuki, H., Kato, A., Nakane, M., Miyake, Y. (1978), *Nihon Kagaku Kaishi*, 1472.
Osumi, Y., Suzuki, H., Kato, A., Nakane, M., Miyake, Y. (1979), *Nihon Kagaku Kaishi*, 855.
Osumi, Y., Suzuki, H., Kato, A., Oguro, K., Nakane, M. (1981), *Nihon Kagaku Kaishi*, 1493.
Palleau, J., Chouteau, G. (1980), *J. de Phys. 41*, L227
Pannetier, J. (1986), *Chem. Scr. 26 A*, 131.
Papaconstantopoulos, D. A. (1975), *Phys. Rev. B11*, 4801.
Papaconstantopoulos, D. A., Switendick, A. C. (1982), *J. Less-Common Met. 88*, 273.
Pareti, L., Moze, O., Fruchart, D., l'Héretier, P., Yaouanc, A. (1988), *J. Less-Common Met. 142*, 187.
Paul-Boncour, V., Percheron-Guégan, A., Escorne, M., Mauger, A., Achard, J. C. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 263.
Pedziwiatr, A. T., Boltich, E. B., Wallace, W. E., Craig, R. S. (1983a), *J. Solid State Chem. 46*, 342.
Pedziwiatr, A. T., Boltich, E. B., Wallace, W. E., Craig, R. S. (1983b), in: *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals*: Jena, P., Satterthwaite, C. B. (Eds.). New York: Plenum, pp. 367–372.
Pedziwiatr, A. T., Smith, H. K., Wallace, W. E. (1983c), *J. Solid State Chem. 47*, 41.
Pedziwiatr, A. T., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 1987.
Pedziwiatr, A. T., Stadnik, Z. M., Zukrowski, J., Smith, H. K., Wallace, W. E. (1985), *Solid State Commun. 55*, 455.
Percheron-Guégan, A., Gupta, M. (Ed.) (1987), *Proc. Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides V*, Maubuisson, France. Published in *J. Less-Common Met. 129–131*.
Percheron-Guégan, A., Welter, J. M. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*: Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 22–48.
Percheron-Guégan, A., Lartigue, C., Achard, J. C., Germi, P., Tasset, F. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 1.
Pillmayr, N., Hilscher, G., Forsthuber, M., Yoshimura, K. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 90–91*, 694.
Porutsky, S. G., Zhurakovsky, E. A. (1986), *J. Less-Common Met. 120*, 273.
Porutsky, S. G., Zhurakovsky, E. A., Mogilevsky, S. A. (1990), *Solid State Commun. 74*, 551.
Post, M. L., Murray, J. J., Taylor, J. B. (1984), *Int. J. Hydrogen Energy 9*, 137.
Post, M. L., Murray, J. J., Grant, D. M. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163*, 135.
Pourarian, F., Boltich, E. B., Wallace, W. E., Craig, R. S., Malik S. K. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 21*, 128.
Pourarian, F., Fujii, H., Wallace, W. E., Sinha, V. K., Smith, H. K. (1981), *J. Phys. Chem. 85*, 3105.
Pourarian, F., Wallace, W. E., Malik, S. K. (1982a), *J. Less-Common Met. 83*, 95.
Pourarian, F., Wallace, W. E., Malik, S. K. (1982b), *J. Magn. Magn. Mater. 25*, 299.
Pourarian, F., Huang, M. Q., Wallace, W. E. (1986), *J. Less-Common Met. 120*, 63.
Pourarian, F., Jiang, S. Y., Sankar, S. G., Wallace, W. E. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3972.
Prout, E. G., Tompkins, F. C. (1944), *Trans. Faraday. Soc. 40*, 488.
Rama Rao, K. V. S., Sturm, H., Elschner, B., Weiss, A. (1983), *Phys. Lett. 93 A*, 492.
Rambabu, D., Nagarajan, R., Malik, S. K., Vijayaraghavan, R., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 759.
Rao, V. U. S., Gualtieri, D. M., Krishnamurthy, S., Patkin, A., Duffer, P. (1978), *Phys. Lett. 67 A*, 223.
Reilly, J. J., Wiswall, Jr., R. H. (1968), *Inorg. Chem. 7*, 2254.
Reilly, J. J., Wiswall, Jr., R. H. (1974), *Inorg. Chem. 13*, 218.

Renard, J. R., Yaouanc, A., Fruchart, D., le Roux, D., l'Héritier, P., Coey, J. M. D., Gavigan, J. P. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3565.

Rhyne, J. J., Hardman-Rhyne, K., Smith, H. K., Wallace, W. E. (1983), *J. Less-Common Met. 94*, 95.

Riesterer, T., Kofel, P., Osterwalder, J., Schlapbach, L. (1984), *J. Less-Common Met. 101*, 221.

Rietveld, H. M. (1969), *J. Appl. Crystallogr. 2*, 65.

Rodic, D., Ahlzèn, P. J., Andersson, Y., Tellgren, R. (1989), *Solid State Commun. 71*, 623.

Ron, M., Josephy, Y., Jacob, I., Shaltiel, D. (Eds.) (1985), *Proc. Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides IV*, Eilat, Israel. Published in *J. Less-Common Met. 103–104*.

Rudman, P. S. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 7195.

Rudman, P. S. (1983), *J. Less-Common Met. 89*, 93.

Rupp, B., Wiesinger, G. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 71*, 269.

Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura, Y. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2083.

Sakaguchi, H., Yagi, Y., Taniguchi, N., Adachi, G., Shiokawa, J. (1987), *J. Less-Common Met. 135*, 137.

Sakai, T., Yuasa, A., Ishikawa, H., Miyamura, H., Kuriyama, N. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 1194.

Sandrock, G. D., Murray, J. J., Post, M. L., Taylor, J. B. (1982), *Mater. Res. Bull. 17*, 887.

Schäfer, W., Lebsanft, E., Bläsius, A. (1979), *Z. Phys. Chem. N.F. 115*, 201.

Schäfer, W., Will, G., Schober, T. (1980), *Mater. Res. Bull. 15*, 627.

Schadler, G., Weinberger, P. (1986), *J. Phys. F16*, 27.

Schefer, J., Fischer, W., Hälg, W., Stucki, F., Schlapbach, L., Andresen, A. F. (1979), *Mater. Res. Bull. 14*, 1281.

Schefer, J., Fischer, P., Hälg, W., Stucki, F., Schlapbach, L., Didisheim, J. J., Yvon, K., Andresen, A. F. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 65.

Schenk, H. J., Bauer, H. J. (1979), *Z. Phys. Chem. N.F. 115*, 213.

Schlapbach, L. (1980), *J. Phys. F10*, 2477.

Schlapbach, L. (1981), *Solid State Commun. 38*, 117.

Schlapbach, L. (1982), *Phys. Lett. A91*, 303.

Schlapbach, L. (Ed.) (1988a), *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Berlin: Springer.

Schlapbach, L. (1988b), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 1–10.

Schlapbach, L., Riesterer, T. (1983), *Appl. Phys. A32*, 169.

Schlapbach, L., Seiler, A., Siegmann, H. C., Waldkirch, T. V., Zürcher, P., Brundle, C. R. (1979a). *Int. J. Hydrogen Energy 4*, 21.

Schlapbach, L., Shaltiel, D., Oelhafen, P. (1979b), *Mater. Res. Bull. 14*, 1235.

Schlapbach, L., Seiler, A., Stucki, F., Siegmann, H. C. (1980a), *J. Less-Common Met. 73*, 145.

Schlapbach, L., Stucki, F., Seiler, A., Siegmann, H. C. (1980b), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18*, 1271.

Schlapbach, L., Pina-Perez, C., Siegrist, T. (1982), *Solid State Commun. 41*, 135.

Schlapbach, L., Osterwalder, J., Riesterer, T. (1984), *J. Less-Common Met. 103*, 295.

Selvam, P., Viswanathan, B., Srinivasan, V. (1989), *Int. J. Hydrogen Energy 14*, 899.

Selvam, P., Viswanathan, B., Srinivasan, V. (1990a), *Int. J. Hydrogen Energy 15*, 133.

Selvam, P., Viswanathan, B., Srinivasan, V. (1990b), *J. Less-Common Met. 158*, L1.

Shaltiel, D., Jacob, I., Davidov, D. (1977), *J. Less-Common Met. 53*, 117.

Shaltiel, D., von Waldkirch, T., Stucki, F., Schlapbach, L. (1981), *J. Phys. F11*, 471.

Sharp, J. H., Brindley, G. W., Achar, B. N. A. (1966), *J. Amer. Ceram. Soc. 49*, 379.

Shenoy, G. K., Schuttler, B., Viccaro, P. J., Niarchos, D. (1983), *J. Less-Common Met. 94*, 37.

Shiga, M., Wada, H., Nakamura, Y. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 119.

Shimizu, M. (1982), *J. de Physique 43*, 155.

Sicking, G. H., Magomedbekov, E. P. (1982), in: *Proc. Miami. Int. Symp. on Metal–Hydrogen Systems:* Veziroglu, T. N. (Ed.). Oxford: Pergamon, pp. 71–88.

Siegmann, H. C., Schlapbach, L., Brundle, C. R. (1978), *Phys. Rev. Lett. 40*, 972.

Smit, P. H., Buschow, K. H. J. (1980), *Phys. Rev. B21*, 3839.

Smit, P. H., Donkersloot, H. C., Buschow, K. H. J. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 2640.

Soubeyroux, J. L., Fruchart, D., Mikou, A., Pezat, M., Darriet, B. (1984), *Mater. Res. Bull. 19*, 1119.

Soubeyroux, J. L., Fruchart, D., Derdour, S., Vuillet, P., Rouault, A. (1987), *J. Less-Common Met. 129*, 187.

Stander, C. M. (1977a), *J. Inorg. Nucl. Chem. 39*, 221.

Stander, C. M. (1977b), *Z. Phys. Chem. N.F. 104*, 229.

Stewart, G. A., Zukrowski, J., Wortmann, G. (1981a), *J. Magn. Magn. Mater. 25*, 77.

Stewart, G. A., Zukrowski, J., Wortmann, G. (1981b), *Solid State Commun. 39*, 1017.

Stokes, A. R. (1948), *Proc. Phys. Soc. (London) 61*, 382.

Strizker, B., Wühl, H. (1978), in: *Hydrogen in Metals I:* Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 243–272.

Suda, S., Kobayashi, N. (1980), *J. Less-Common Met. 74*, 127.

Suissa, E., Jacob, I., Hadari, Z. (1985), *J. Less-Common Met. 104*, 287.

Swartzendruber, L. J., Bennett, L. H., Watson, R. E. (1976), *J. Phys. F6*, L331.

Switendick, A. C. (1978), in: *Hydrogen in Metals I:* Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 101–129.

Switendick, A. C. (1979), *Z. Phys. Chem. N.F. 117*, p. 89.

Takeshita, T., Gschneidner, Jr., K. A., Thome, D. K., McMasters, O. D. (1980), *Phys. Rev. B21*, 5636.

Tanaka, S., Clewley, J. D., Flanagan, T. B. (1977), *J. Less-Common Met. 56*, 137.

Tarasevish, V. L. (1982), *Protsessy Perenosa Tepla*

i Massy Veshchestva v Kapillyarnikh-Poristykh Telyakh. Smol'skii, B. M. (Ed.). Minsk: Akad. Nauk BSSR, Inst. Teplo Massoobmena, pp. 64–78.

Teisseron, G., Vulliet, P., Schlapbach, L. (1987), *J. Less-Common Met. 130,* 163.

Thompson, J. S., Moyer, Jr., R. O., Lindsay, R. (1975), *Inorg. Chem. 14,* 1866.

Thompson, P., Pick, M. A., Reidinger, F., Corliss, L. M., Hastings, J. M., Reilly, J. J. (1978), *J. Phys. F8,* L75.

Thompson, P., Reilly, J. J., Reidinger, F., Hastings, J. M., Corliss, L. M. (1979), *J. Phys. F9,* L61.

Thompson, P., Reilly, J. J., Corliss, L. M., Hastings, J. M., Hempelmann, R. (1986), *J. Phys. F16,* 675.

Thompson, P., Reilly, J. J., Hastings, J. M. (1989), *J. Appl. Crystallogr. 22,* 256.

Uchida, H., Ohtani, Y., Ozawa, M., Kawahata, T., Suzuki, T. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 983.

Vajda, P., Daou, J. N., Burger, J. P., Shaltiel, D., Grayevsky, A. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163,* 75.

van Diepen, A. M., Buschow, K. H. J. (1977), *Solid State Commun. 22,* 113.

van Essen, R. M., Buschow, K. H. J. (1980), *Mater. Res. Bull. 15,* 1149.

van Mal, H. H., Buschow, K. H. J., Miedema, A. R. (1974), *J. Less-Common Met. 35,* 65.

van Vucht, J. H. N., Kuijpers, F. A., Bruning, H. C. A. M. (1970), *Philips Res. Rep. 25,* 133.

Vasil'kovskii, V. A., Bartashevich, M. I., Gorlenko, A. A., Kovtun, N. M. (1990), *Sov. Phys. Solid State 32,* 1793.

Viccaro, P. J., Friedt, J. M., Niarchos, D., Dunlap, B. D., Shenoy, G. K., Aldred, A. T., Westlake, D. G. (1979), *J. Appl. Phys. 50,* 2051.

Viccaro, P. J., Shenoy, G. K., Niarchos, D., Dunlap, B. D. (1980), *J. Less-Common Met. 73,* 265.

Vieland, L. J., Wicklund, A. W., White, J. G. (1975), *Phys. Rev. B11,* 3311.

Vulliet, P., Teisseron, G., Oddou, J. L., Youanac, A. (1984), *J. Less-Common Met. 104,* 13.

Wakamori, K., Sawaoka, A., Filipek, S. M., Baranowski, B. (1982), *J. Less-Common Met. 88,* 217.

Wakao, S., Sawa, H., Furukawa, J. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 1219.

Wallace, W. E., Malik, S. K., Takeshita, T., Sanker, S. G., Gualtieri, D. M. (1978), *J. Appl. Phys. 49,* 1486.

Wallace, W. E., Schober, T., Suda, S. (Eds.) (1983), *Proc. Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides III,* Toba, Japan. Published in *J. Less-Common Met. 88–89.*

Wallace, W. E., Pourarian, F., Pedziwiatr, A. T., Boltich, E. B. (1987), *J. Less-Common Met. 130,* 33.

Warren, B. E., Averbach, B. L. (1950), *J. Appl. Phys. 21,* 595.

Weaver, J. H., Peterson, D. T. (1980), *Phys. Rev. B22,* 3624.

Weaver, J. H., Franciosi, A., Peterman, D. J., Takeshita, T., Gschneidner, Jr., K. A. (1982), *J. Less-Common Met. 86,* 195.

Wenzl, H., Lebsanft, E. (1980), *J. Phys. F10,* 2147.

Westlake, D. G. (1983a), *J. Less-Common Met. 90,* 251.

Westlake, D. G. (1983b), *J. Less-Common Met. 91,* 1.

Westlake, D. G. (1983c), *J. Less-Common Met. 91,* 275.

Wiesinger, G. (1987), *J. Less-Common Met. 130,* 181.

Wiesinger, G., Hilscher, G. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 285–341.

Wiesinger, G., Hilscher, G. (1991), in: *Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6:* Buschow, K. H. J. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 511–584.

Wiesinger, G., Hilscher, G., Grössinger, R. (1987), *J. Less-Common Met. 131,* 409.

Wiesinger, G., Hilscher, G., Forsthuber, M. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163,* 655.

Wiesinger, G., Forsthuber, M., Lehner, F., Hilscher, G., Fischer, A., Schlapbach, L., Wortmann, G. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174,* 451.

Wilhelm, M., Wohlleben, K. (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG-17,* 1625.

Willems, J. J. G. (1984), *Philips J. Res., Suppl. No. 1, 39,* 54.

Willimisen, G. K., Hall, W. H. (1953), *Acta Metall. 1,* 22.

Wohlfarth, E. P., Rhodes, P. (1962), *Phil. Mag. 7,* 1817.

Wortmann, G., Zukrowski, J. (1989), *Z. Phys. Chem. N.F. 163,* 661.

Yamaguchi, M., Katamune, T., Ohta, T. (1982a), *J. Appl. Phys. 53,* 2788.

Yamaguchi, M., Katamune, T., Ohta, T. (1982b), *J. Less-Common Met. 88,* 195.

Yamaguchi, M., Ohta, T., Katayama, T. (1983a), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34,* 221.

Yamaguchi, M., Ohta, T., Osumi, Y. (1983b), *J. Magn. Magn. Mater. 35,* 114.

Yamaguchi, M., Ikeda, H., Ohta, T., Goto, T., Katayama, T. (1985a), *Solid State Commun. 53,* 383.

Yamaguchi, M., Ikeda, H., Ohta, T., Katayama, T., Goto, T. (1985b), *J. Less-Common Met. 106,* 165.

Yamaguchi, M., Ross, D. K., Goto, T., Ohta, T. (1985c), *Z. Phys. Chem. N.F. 145,* 101.

Yamaguchi, M., Nomura, H., Yamamoto, I., Ohta, T., Goto, T. (1987a), *Phys. Lett. A126,* 133.

Yamaguchi, M., Ohta, T., Goto, T., Sakakibara, T., Katayama, T. (1987b), *J. Less-Common Met. 130,* 47.

Yamaguchi, M., Ohta, T., Goto, T., Sakakibara, T., Katayama, T. (1987c), *Solid State Commun. 63,* 285.

Yamaguchi, M., Yamamoto, I., Fujita, Y., Goto, T. (1989a), *Z. Phys. Chem. N.F. 163,* 677.

Yamaguchi, M., Yamamoto, I., Goto, T., Miura, S. (1989b), *Phys. Lett. A134,* 504.

Yamaguchi, M., Kobayashi, T., Yamamoto, I., Goto, T. (1991), *Solid State Commun. 77,* 871.

Yamamoto, I., Yamaguchi, M., Goto, T., Sakakibara, T. (1989a), *Z. Phys. Chem. N.F. 163,* 671.

Yamamoto, I., Yamaguchi, M., Kobayashi, T., Goto, T., Miura, S., Mogi, I. (1989b), *Jpn. J. Appl. Phys.*

28, 2629.
Yamamoto, I., Yamaguchi, M., Goto, T., Miura, S. (1991), *J. Less-Common Met. 172–174*, 79.
Yamashita, J., Asano, S. (1972), *Prog. Theor. Phys. 48*, 2119.
Yarmoshenko, Y. M., Kozhanov, V. N., Cherkashenko, V. M., Kurmaev, E. Z., Romanov, E. P. (1985), *Solid State Commun. 55*, 19.
Yvon, K. (1984), *J. Less-Common Met. 103*, 53.
Yvon, K., Fischer, P. (1988), in: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I:* Schlapbach, L. (Ed.). Berlin: Springer, pp. 87–138.
Yvon, K., Schefer, J., Stuki, F. (1981), *Inorg. Chem. 20*, 2776.
Zhang, L. Y., Wallace, W. E. (1989), *J. Less-Common Met. 149*, 371.
Zhang, L. Y., Pedziwiatr, A. T., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 68*, 309.
Zhang, L. Y., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1988 a), *J. Magn. Magn. Mater. 74*, 101.
Zhang, L. Y., Pourarian, F., Wallace, W. E. (1988 b), *J. Magn. Magn. Mater. 71*, 203.
Zijlstra, H., Westendorp, F. F. (1969), *Solid State Commun. 7*, 857.
Zogal, O. J., Lam, D. J., Zygmunt, A., Drulis, H., Petrynski, W., Stalinski, S. (1984), *Phys. Rev. B29*, 4837.
Zolliker, P., Yvon, K., Fischer, P., Schefer, J. (1985), *Inorg. Chem. 24*, 4177.
Zolliker, P., Yvon, K., Baerlocher, Ch. (1986 a), *J. Less-Common Met. 115*, 65.
Zolliker, P., Yvon, K., Jorgensen, J. D., Rotella, F. (1986 b), *Inorg. Chem. 25*, 3590.

一般阅读资料

Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.) (1978), *Hydrogen in Metals*, Vols. I and II. Berlin: Springer.
Barnes, R. G. (Ed.) (1988), *Hydrogen Storage Materials*, Materials Science Forum, Vol. 31. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech.
Buschow, K. H. J., Bouten, P. C. P., Miedema, A. R. (1982), "Hydrides Formed from Intermetallic Compounds of Two Transition Metals: A Special Class of Ternary Alloys". *Rep. Prog. Phys. 45*, 937–1039.
Fukai, Y. (1993), *Metal–Hydrogen Systems*. Berlin: Springer.
Schlapbach, L. (Ed.) (1988, 1992), *Hydrogen in Intermetallics*, Vols. I and II. Berlin: Springer.
Wiesinger, G., Hilscher, G. (1991), "Magnetism of Hydrides", in: *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6: Buschow, K. H. J. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 511–584.

14 软磁金属与合金

Richard Boll
Vacuumschmelze GmbH, Hanau, Federal Republic of Germany
(赵见高 译校)

目 录

符号与缩语表

A	磁交换能常数
$\boldsymbol{B}$	磁通密度;磁感应
B_m	B 的激发能级
$\boldsymbol{B}_r$	剩磁;剩余磁通密度

$\boldsymbol{B}_s$　饱和磁通密度

$\hat{B}, \hat{H}$　B，H 的交流场分量

$\Delta B, \Delta H$　磁通密度和磁场强度的小范围变化

d　带厚

d_E　穿透深度

d_k　颗粒直径;颗粒和粒子尺寸

d_0　距离

f　频率

f_w　涡流截止频率

f'_w　测量的涡流截止频率

F　体积的形状因子

$\boldsymbol{H}$　磁场强度

$\boldsymbol{H}_c$　矫顽场强度;矫顽力

H_K　各向异性场强度

H_{CO}　H_c 的基本部分

$\boldsymbol{J}$　极化强度

$\boldsymbol{J}_r$　剩余极化强度

$\boldsymbol{J}_s$　饱和极化强度

$\boldsymbol{J}_0$　0K 下的饱和极化强度

K　各向异性常数(一般意义上的)

K_u　磁场感生各向异性常数

K_{el}　磁弹性各向异性常数

K_1, K_2　晶体各向异性常数

K_σ　应力感生各向异性常数

l　长度;Bloch 壁的距离

l_L　气隙长度

l_{Fe}　磁路长度

$\boldsymbol{M}$　磁化强度

$\boldsymbol{M}_s$　饱和磁化强度

N_d　退磁因子

p_h　磁滞损耗

p_w　涡流损耗

p_{Fe}　总损耗

t　时间

T　温度;绝对温度

T_c　居里温度

γ　材料密度

δ_B	Bloch 壁厚度
δ'_B	Néel 壁厚度
η_W	涡流反常因子
λ	磁致伸缩
λ_S	饱和磁致伸缩
$\lambda_{100}, \lambda'_{111}$	沿晶轴＜100＞,＜111＞的磁致伸缩系数
μ	绝对磁导率
μ_a	幅度磁导率
μ_i	初始磁导率
μ_p	脉冲磁导率
μ_r	相对磁导率
μ_{max}	最大磁导率
μ_{rev}	可逆磁导率
μ_Δ	增量磁导率
μ_0	真空磁导率;磁场常数
μ_4	在 4mA/cm(0.4A/m)下的磁导率
μ	复数磁导率
μ', μ''	复数磁导率的分量
μ^*	剪切磁导率
ρ	比电阻率
σ	应力
ac	交流
CVD	化学气相淀积
dc	直流
F	扁平回线
GO	晶粒取向钢
HV	维氏(Vickers)硬度
ISDN	综合服务数字网络
LD	生产钢的转炉
M	类金属
NO	无晶粒取向的各向同性钢
P	Perminvar 合金回线
R	弧形回线
RF	射频
RFI	射频干涉
T	过渡金属
Y	非线性回线
Z	矩形回线

• p. 403 •

14.1 引　言

一个多世纪以来,磁性材料在电力工程中发挥着重要的作用。现在软磁材料已用于动力工程、高性能电子学及通讯技术中。近几十年,特别是最近以来,材料也已用于自动化工程、航空及空间技术。

新材料提供了扩展新的应用领域的机会,反过来,新的应用又成了发展特殊材料的动力。作为软磁材料重要性的自然结果,软磁材料成为固体物理和材料科学的一个分支而得到充分的研究、发展。晶态软磁金属在这个领域占主导地位数十年,然而在快速固化技术方面的最近发展导致 1970 年左右新一类非晶态软磁材料的发现,继而又在 1988 年左右发展出纳米晶材料。

近几年来,还特别关注不同类别材料间的同异点以及纯净材料的发展与加工技术。这就使得在很宽的范围内都存在有软磁材料。

本章只讨论软磁金属。本卷第 8 章已讨论过软磁性陶瓷材料(铁氧体)。

14.2 软磁材料原理,基本的磁性项

铁磁性现象基于两个主要的先决条件:

(a)所涉及材料的原子具有未被抵消的磁矩;

(b)原子间存在相互作用,这就导致在较大的原子集团中近邻磁矩间的平行取向。

铁磁性金属的原子磁矩大多起源于未填满的 3d 或 4f 原子内壳层的自旋磁矩。相应电子壳层的轨道动量矩影响很微弱。

过渡金属中,导致铁磁性的原子间相互作用常谓之"交换作用"(Heisenberg,1928)。这基本上是电子间静电作用的结果,是量子力学原理的结果。热能将与此磁交换能相抗衡。结果,原子间的耦合程度就和温度有关。这也适用于派生的磁性项。

大多数的基本磁性项都在很大程度上取决于合金的成分,而与其微结构的关系并不大。这包括饱和极化强度、居里温度和一定程度上的饱和磁致伸缩。

相反,软磁性或硬磁性却取决于材料的精细结构,譬如晶粒尺寸、杂质含量、内应力、特别是各向异性。这些都特别表现到初始磁导率、矫顽力和剩磁上。

要作进一步的了解,可参阅本卷第 5 章。

• p. 404 •

14.2.1 饱和极化强度,居里温度

饱和极化强度 $\boldsymbol{J}_s$ 是由饱和磁化强度 $\boldsymbol{M}_s$ 派生出的量,定义为单位体积中磁矩的矢量和。在磁化强度 $\boldsymbol{M}$、磁通密度 $\boldsymbol{B}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 之间存在以下关系式:

$$\boldsymbol{J} = \mu_0 \boldsymbol{M} = \boldsymbol{B} - \mu_0 \boldsymbol{H}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) = \boldsymbol{J} + \mu_0 \boldsymbol{H} \tag{14-1}$$

这里的 μ_0 是磁场常数(真空磁导率)。

由于软磁合金在相当低的磁场下就能饱和（典型值为 $H\approx1$—1 000A/m），因此 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 的区别可以忽略。

极化强度 $\boldsymbol{J}$ 是与温度有关的。随着温度增加，热能比交换能更占主导地位。因此随着温度的增加，自发极化强度就减少，直至在一定的温度下最终消失。这一温度称之为居里温度。在居里温度以上，铁磁材料呈顺磁性。

图 14-1 示出不同材料的测量结果。上面的曲线适用于有序结构的金属，比如大部分晶态金属（铁、镍和钴），而下面的曲线更适用于无序结构，比如说非晶态合金（Kneller，1962；Luborsky，1983）。

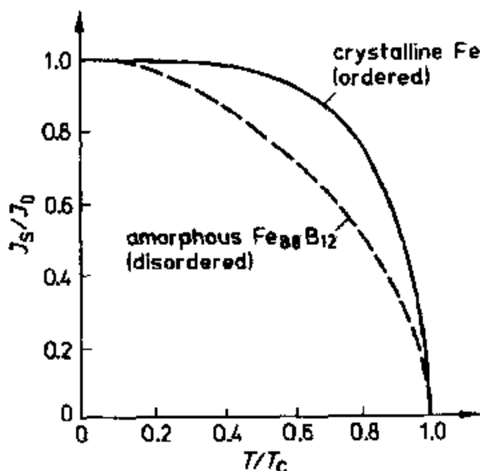


图 14-1　晶态和非晶态材料的比极化强度-温度曲线（Kneller，1962；Luborsky，1983）

14.2.2　磁致伸缩

磁致伸缩可理解成铁磁材料因磁化状态改变而产生的材料形状的弹性变化。一般称其为形状磁致伸缩，表现为磁场所造成的长度的变化 $\Delta l/l$。

需要提醒的是：在长度上的磁致伸缩变化与磁化过程有关，仅当磁畴转动所产生的磁化才会有此磁致伸缩。图 14-2(a)说明了具有正磁致伸缩的材料在形状和长度上的变化，同时给出 $\Delta l/l$ 与磁化强度和磁场方向间夹角的关系式。

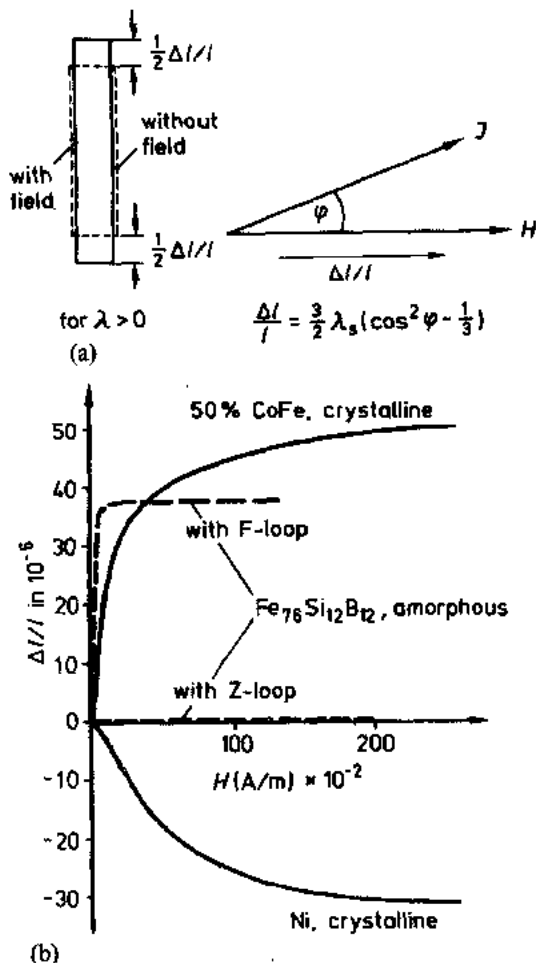


图 14-2　磁致伸缩的说明图。(a)基本图像；(b)晶态和非晶态合金的磁致伸缩曲线。给出的是具有 Z 型矩形回线和 F 型扁回线的两种 Fe 基合金的曲线

在具有立方点阵的晶态材料中，磁致伸缩系数按其晶轴 λ_{100} 和 λ_{111} 来标示。多晶材料的材料参数一般由饱和磁致伸缩 λ_s 给出，它是个平均值。当样品从理想的无规退磁态而变为铁磁饱和态时，就可得到此 λ_s 值（Bozorth，1955；Kneller，1962）。

在非晶态合金中，磁致伸缩是各向同性的。与晶态合金不一样，它只有一个常数 λ_s，它原则上决定于合金的组分。在具有很低的、近于零的 $\Delta l/l$ 绝对值的富 Co 合金中，退火温度和机械应力也会造成影响（Luborsky，1983）。

• p. 405 •

图 14-2(b)给出不同材料的相对长度变

化 $\Delta l/l$ 与磁场强度的关系(Bozorth,1955;Boll,1990)。除给出了 50%CoFe 合金及纯 Ni 的曲线外,图中还包含具有矩形回线以及具有扁平回线的富 Fe 非晶态合金。磁致伸缩曲线上极大的差异是源于其不同的磁畴结构和磁化过程。在具有扁平回线(F)的材料中,磁化过程主要由磁化矢量向外磁场方向转动的过程所控制;相反,具有矩形回线(Z)的材料则主要是由 180°畴壁运动的过程而磁化,这并不导致长度的变化。

作为内禀的和基本的磁性的概括,表 14-1 给出铁磁元素 Fe,Co 和 Ni 在室温下的 J_s,T_c 和 λ_s 三项的数值。

表 14-1 Fe,Co,Ni 的基本性质(亦可见于 Bozorth,1955;Kenller,1962;Heck,1977)
(数据均为室温值)

Material	J_s in T	λ_s in 10^{-6}	T_c in ℃
Fe	2.16	-9[a]	770
Co	1.8	-50[a]	1120
Ni	0.61	-34[a]	360

[a] Average values for isotropic polycrystalline materials.

14.2.3 磁各向异性

为了适应很宽范围内的实际应用的需要,调节软磁性的一个关键因素是要懂得磁各向异性,如何通过组分、热机过程和热处理的选择来控制磁各向异性。磁各向异性是指磁化矢量排在一个称之为磁化易轴的特定方向上的趋势。当材料沿着其易轴磁化时,其磁滞回线就是以很快趋近饱和为特征的矩形为特征。这时的基本磁化过程是畴壁的运动。当加场垂直于易轴方向时,会引起磁化矢量向外场方向的转动。产生的磁滞回线就是扁的。

• p.406 •

14.2.3.1 晶体各向异性和织构

晶体各向异性的物理起因在本卷第 5 章 5.5.6 节中作了叙述,本节仅谈其实际意义和用途。立方晶体的晶体各向异性可用常数 K_1 和 K_2 以及用角度关系来描述。通常仅以 K_1 常数来作为表征。与永磁材料不同的是在软磁材料中 K_1 应该尽可能地小。

在多晶材料中,各个晶粒的取向通常是无规的,这就是说,要寻求在整个材料中将所有晶粒均匀排列的方法。在有些材料中,可以通过晶体的取向来实现,即通过适当的轧制和退火处理就可以分别将各个晶粒或从一个晶粒到另一个晶粒的择优方向都一致取向到带的轧制方向。这种晶粒取向材料称为织构材料。立方点阵中的立方织构和 Goss 织构具有重要的技术价值。在立方织构中,晶粒的取向是其立方体的边沿着带的方向,立方体的一个面在带面内(Dahl 和 Pawlek,1936);而在 Goss 织构中立方点阵的基本立方块是以其边而定位的,十二面体的面落在带面内(Goss,1935)。图 14-3 和图 14-4 就说明了这两种织构,这两种都可在 NiFe-和 SiFe-合金中实现。

在晶态 NiFe 合金中,通过不加磁场的特殊热处理也能得到择优取向。对 77%—79% Ni 的合金,可通过调节 λ_{111}和 K_1 至不同的逼近于零的程度,而获得剩磁比为 0.83—0.87 的"膺"矩形回线,或称"自发"矩形回线(Dillinger 和 Bozorth,1935;Pfeifer,1970)。

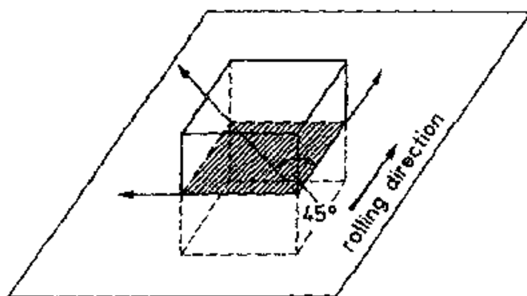


图 14-3 立方织构

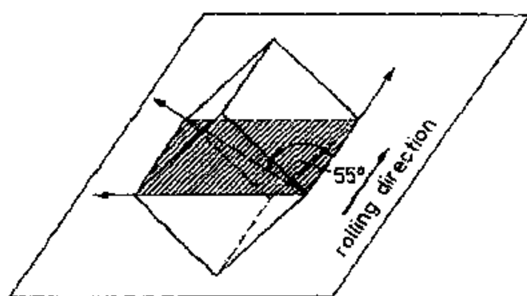


图 14-4 Goss 织构

14.2.3.2 *磁场感生各向异性*

对这类各向异性,磁化易轴是通过低于居里温度的磁场退火而在材料中感生出来的。这时,通过扩散而形成取向超点阵结构的原子近程有序化过程,就可得到轴各向异性(Néel,1953)。在由两种不同原子,比如说 Ni 和 Fe 构成的合金中,一定的择优方向可使同类原子在一个方向上形成两个原子或更多原子的链。

· p. 407 ·

各向异性的强度取决于合金组分以及居里温度与退火温度之间的差。用各向异性常数 K_u 来标征。一种原子有序化的实例绘于图 14-5,(a)为无规分布,(b)为完全有序化状态,(c)为原子方向有序状态(Graham,1959)。图 14-6 为非晶态 Ni-Fe 合金分别在有外场和无外场情况下退火而获得不同的各向异性时,三种不同的磁滞回线。这种各向异性在晶态和非晶态均可产生。但对非晶态情况则需要

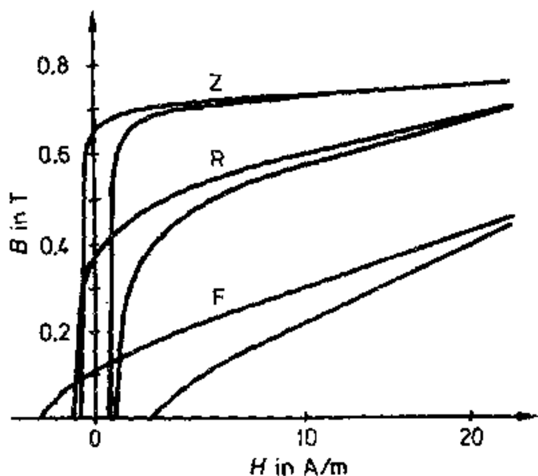


图 14-6 同样的 NiFe 基非晶态合金,因不同退火得到的三种类型磁滞回线;磁场退火得到的 Z 型回线和 F 型回线,不加磁场退火的 R 型回线

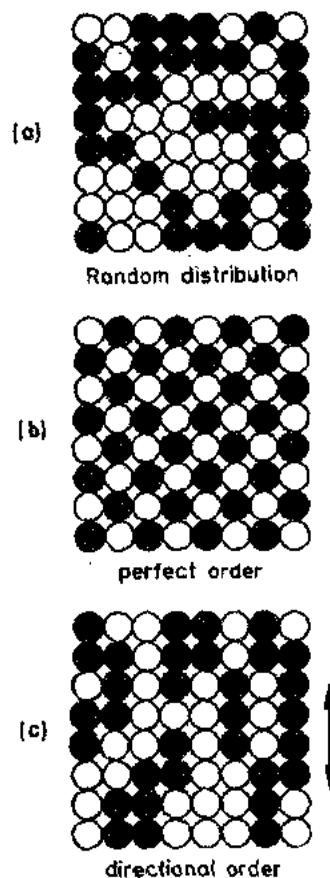


图 14-5 对黑、白原子 50-50 合金的可能排列(Graham,1959)

特别声明，这时并没有相应的晶体各向异性，至于其他，诸如晶粒边界、点阵缺陷等因素也都不存在。

14.2.3.3 磁致弹性各向异性

由于磁致伸缩耦合，机械应力或应变可产生磁各向异性。当这种应变是在弹性范围内时，则这类效应是可逆的。所谓磁致弹性各向异性 K_{el} 可表示为：

$$K_{el} = \frac{-3}{2}\lambda_s \cdot \sigma \tag{14-2}$$

此处 σ 是加在材料上的机械应力。通常不希望有这种各向异性，因为它们常使软磁材料性能恶化。通过应力弛释处理可以降低它，但总还保留一定的不可控制的量。

制造过程造成这种不期望的应力的实例就是，将条带卷成螺线管环芯时的弯曲应力，或快淬制备非晶态合金时的应力，为了防止这种应力，或将其影响降低至最小，磁致伸缩就应该尽可能地小($\lambda \to 0$)。

• p. 408 •

然而，在某些情况下又希望有磁致弹性效应：

(a)通过非晶态材料表面层的晶化产生的各向异性：在 Fe 基非晶态合金中，通过带材表面层的晶化可以在非晶态体内产生垂直于平面的各向异性。因为这一晶化导致了表面层体积的收缩，这就在带状非晶态体内产生平面向的弹性压缩应力，以及在晶化表面区产生张应力。如果去掉这晶化表面层，则弹性压缩应力也就消失。压应力造成具有很扁平回线的材料，一种沿带的方向为线性的磁化曲线、具有近于 200 的低磁导率的材料(Herzer 和 Hilzinger，1986)。否则在软磁合金中只有通过气隙使铁芯产生很强的切断才能得到这种低磁导率。图 14-7 为通过表面晶化所获得的很扁的磁化曲线以及通过横向场退火产生的扁曲线。

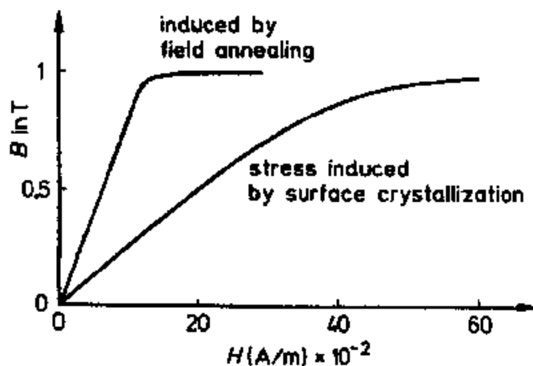


图 14-7 具有感生各向异性的非晶态铁基合金的磁通密度-磁场强度曲线

(b)磁弹性传感器：磁弹性效应被用于磁弹性传感器，这时，应力或应变对磁性的关联性可用来检测或测定力学量(见 14.5.3.3 节和图 14-44)。

14.2.3.4 应力和辊轧感生各向异性

与在材料中产生可逆变化的磁致弹性各向异性不同，应力或轧制感生的各向异性产生的是与塑性形变相当的不可逆变化。这里给出两个例子：

(a)应力感生各向异性：机械应力产生原子键的择优取向，这可以通过退火而冻结下来。在晶态和非晶态材料中都可实现这种应力感生各向异性 K_σ。它不取决于磁致伸缩，即使在磁致伸缩非常小的富 Co 合金中也能产生。机械应力及其退火冻结可用于将矩形磁化曲线转变成扁平磁化曲线，如图 14-8 所示(Hilzinger，1981)。

(b)轧制感生各向异性：在轧制过程中也可产生沿带方向的单轴各向异性。我们又可以假定是沿着轧制方向产生了原子对的链或点阵缺陷对的链。典型的实例是对 50% NiFe 合金，在冷轧得到立方织构后再作重结晶退火，然后再冷轧。通过这一过程可得到单轴各向异性，其易向与带的方向垂直。起初在带方向的矩形回线现在就变得很扁平，显示出很大的矫顽力。这种材料称为"Isoperm"(Dahl 和 Pfaffenberger，1936)。作为对本节各向异性的小结。表 14-2 给出各种类型的各向异性及其大小。

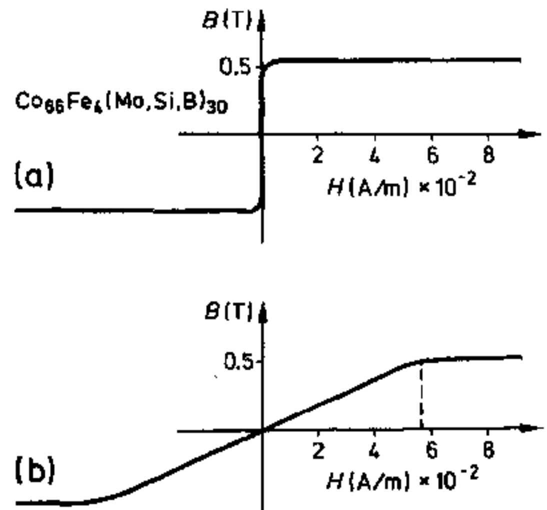


图 14-8　Co 基非晶态合金带的磁化曲线
(a)不加应力退火；(b)在张应力下退火

表 14-2　软磁材料各向异性的种类和大小数量级

Materials	Type of material[a]	Kind of anisotropy	Anisotropy constant (typical values) in kJ/m³
Fe	c	crystalline	$K_1=46$
Ni			$K_1=-5$
80Ni,20Fe			$K_1=0.4$
$(Fe,Ni)_{80}B_{20}$	a	induced by magnetic field annealing	$K_u=0.6$
Co-based alloys			$K_u=0.01$ to 0.4
60Ni,40Fe	c	induced by magnetic field annealing	$K_u=2$
Co-based alloys	a	induced by stress annealing	$K_\sigma=0.1$ to 1
$Fe_{78}(B,Si)_{22}$	a	induced by (elastic) compressive stresses via surface crystallization[b]	$K_{el}=3$

[a] Amorphous, c: crystalline; [b] Herzer and Hilzinger (1989).

14.2.4　磁化过程，磁畴结构

14.2.4.1　畴壁位移及转动

在磁性材料中，基本的磁化过程就是畴壁的移动和磁化矢量的转动。特别是在具有通常弧形磁滞回线的软磁合金中，低场强度下，即磁化曲线的初始部分是以畴壁移动为主导，而在高场部分，特别是接近饱和部分，则以转动为主。在低场强度时，畴壁移动是可逆的。但在中等场强下曲线呈台阶状上升时，就不可逆了。特别大的不可逆移动称为 Barkhausen 跳跃，这在具有台阶状磁化曲线或矩形回线的材料中会出现。对扁回线的材料，即使低场强区及以后，转动过程就已经为主了。图 14-9 示意说明沿着磁化曲线和磁滞回线，不同区域的不同磁化过程。

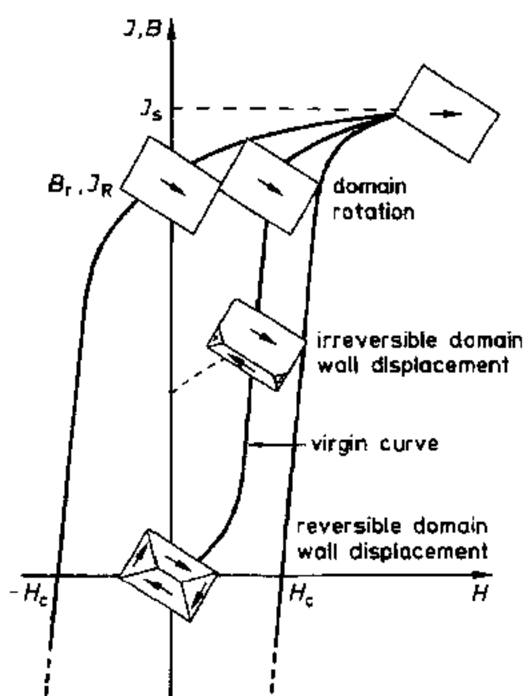


图 14-9 沿磁化曲线和磁滞回线的磁化过程(示意)

对 Weiss 磁畴，有许多模型和可能的畴结构，图 14-10 为 90°和 180°Bloch 畴壁的半示意说明。畴壁不仅仅是个边界，而且是厚度为 δ_B 的过渡层，厚度决定于交换能 A 以及不同材料的不同各向异性常数 K (Kneller，1962)，此图像亦可见 14.5.2.7 节的图 14-37。通过将大磁畴分成若干小磁畴，可将静磁能下降到一定程度，因为这时在材料表面的弥散场可小些。

• p. 410 •

14.2.4.2 *磁畴结构实例*

无论是 Bitter 粉纹法(Williams 等，1949)还是 Kerr 磁光法(Fowler 和 Freyer，1956)都可以用于观察磁畴结构。SiFe 合金的畴很容易看到，因为 Bloch 壁的磁化矢量垂直于材料表面，有相当强的弥散场。图 14-11 和 14-12 为晶粒取向硅钢的 Kerr 磁光图。对具有 Goss 织构的材料(图 14-11)，当晶面不严格平行于样品表面，而是成一小角时，表现为针叶状结构，而理想立方织构材料则表现为非常简单的畴结构(图 14-12)。

• p. 411 •

非晶态 Fe 基合金在快速固化后立即观察，则为复杂的图像，表明了淬火过程引起的机械应力。这种复杂的不规则结构在图 14-13(a)的中心可见到。经过应力弛释退火后，就得到图 14-13(b)所示的均匀得多的结构。表现为几乎是平行的畴，以及 180°Bloch 壁(Livingston 和 Morris，1981；Boll，1990)。

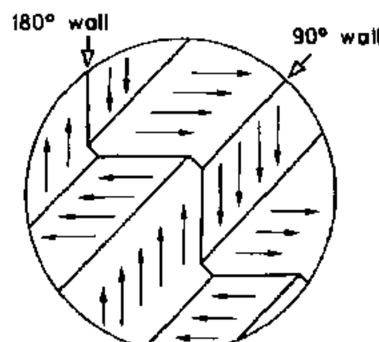


图 14-10 具有 90°和 180°Bloch 畴壁的磁畴

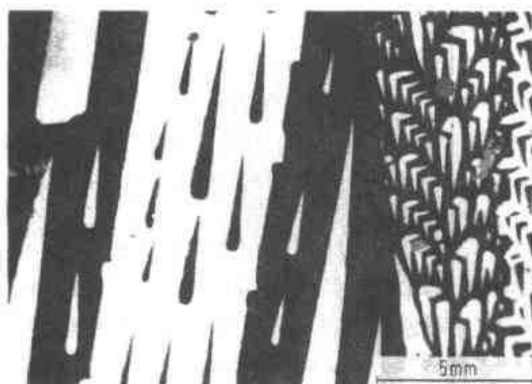


图 14-11 具有 Goss 织构的 3%SiFe 表面的磁畴

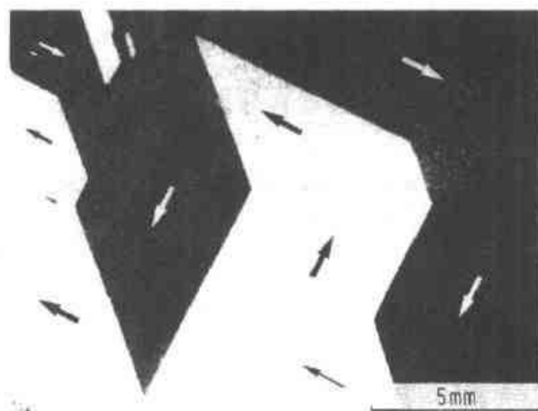


图 14-12 具有立方织构的 SiFe 表面的磁畴

14.2.5 重要的磁性材料参数

14.2.5.1 极化强度、矫顽力、磁导率

在各种各样的磁性材料中，要表征或归类软磁材料时，最适当的参数就是饱和极化强度 J_s、矫顽力 H_c 和磁导率 μ。饱和极化强度粗略地表示了磁性部分对尺度和材料的要求，而矫顽力则表明对磁化电流的要求。图14-14(Boll,1990)给出了主要软磁类别的 J_s-H_c 图。作为比较，也给出了碳钢及软磁铁氧体的值。这就很容易区分出金属软磁、铁氧体及普通磁钢各自的范围。

对磁导率，无论是初始磁导率 μ_i，还是在4mA/cm(0.4A/m)下的 μ_4，都用于表征材料参数，有时还用磁导率 μ_{max}。初始磁导率与矫顽力的行为是相反的，即高的 μ_i 意味着低的 H_c，反之亦然。表14-3综合了几类磁性材料的两种参数大小和范围；一些硬磁材料数据也列于其中以作比较。

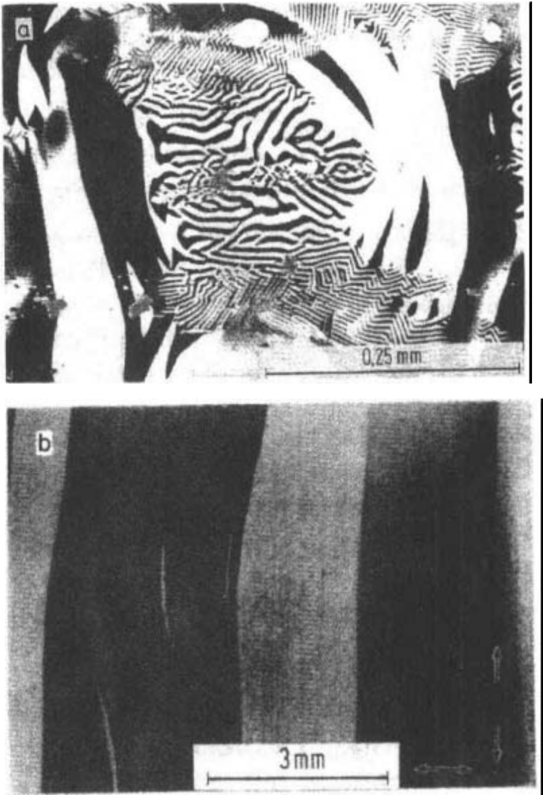


图14-13 Fe基非晶态合金 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 的表面磁畴：(a)淬火态；(b)应力弛释退火以后

表14-3 金属磁性材料的初始磁导率 μ_i 和矫顽力 H_c

Class of material	Material	μ_i	H_c in A/m
Soft magnetic, crystalline	77Ni, 18Fe, 5Mo	150 000	0.5
	50Ni, 50Fe	10 000	5
	Fe	300	100
Soft magnetic, amorphous	Co-based alloys	150 000	0.3
	Fe-based alloys	8 000	3
Hard magnetic, crystalline	FeCoVCr	10	3 $\times 10^3$
	AlNiCo450	3	150 $\times 10^3$
	$SmCo_5$	1.05	1000 $\times 10^3$

• p.412 •

14.2.5.2 磁滞回线形状

磁性材料最重要的、提供了大量的信息的特征曲线就是磁化曲线和磁滞回线(图14-15)。矫顽力决定了其宽度，剩磁或剩磁比决定了回线形状，磁导率 μ_i 和 μ_{max} 可从磁化曲线获得。

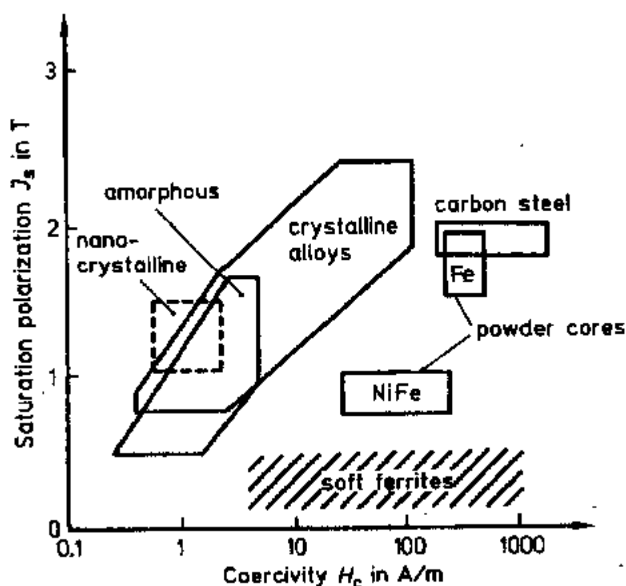


图 14-14 软磁材料概况

在图 14-16 中区分出了几种典型的形状，三种最重要的形状是：

R：圆弧状回线，剩余磁化近于饱和值的 50%。这种回线常在磁学教科书中作为典型磁滞回线而采用。

Z：矩形回线，具有高剩余磁化，可高达饱和值的 95%。这种回线的材料称为矩形材料。

F：扁形回线，具有很低的剩余磁化，即低于饱和值的 10%。

• p. 413 •

其他形状有：

P：Perminvar 回线，是由 Perminvar 合金(Fe-Ni-Co)而得名，这种压缩了的回线包括两部分：在低场区由几乎可略磁滞效应的小扁回线构成，而在高场的第二个区域则表现为强的磁滞(Kühlewein，1931)。

Y：非线性回线，当铁芯由两种不同材料构成时，即具有不同矫顽力和饱和极化强度的材料构成时，表现为这类回线。

上面指出的材料参数只作为材料表征的静态参数而用，大部分应用却受动力学行为所影响，这基本取决于涡流。涡流对一些磁性项和性能的影响将在 14.6 节中与磁化强度及测量条件一起讨论。

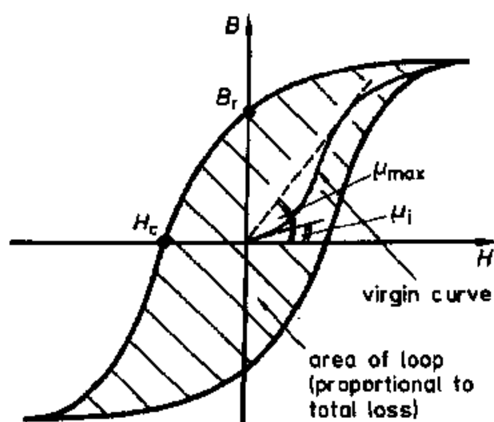


图 14-15 磁滞回线和相应参数

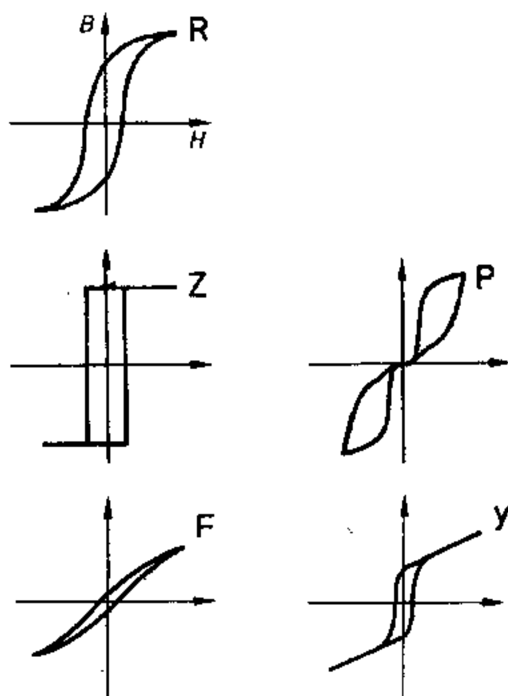


图 14-16 磁滞回线的形状

14.2.6 获得软磁性的先决条件

14.2.6.1 典型的要求

技术应用对材料的要求。在很宽的范围内变化着。一方面，它们一般要求饱和极化强度和居里温度应该较高，而这基本上取决于合金组分。另一方面，影响磁性“软度”的高磁导率、低矫顽力或其他项也是很重要的。要求还包括一定的磁滞回线形状，以及在特定情况下的一些动力学性质，比如低的总损耗，磁导率对频率的关系很小等等。

下面我们将集中看两种重要情况，且只强调其静态性质：

(a)高磁导率、低矫顽力：这种情况要求材料的结构尽量均匀，没有缺陷，磁学上各向同性。结构的非均匀性将成为 Bloch 畴壁的钉扎中心，阻碍它们的运动。相反磁各向异性则影响转动过程。因为它要将磁化强度保持在一特定的方向上。各向异性也间接地影响 Bloch 壁和非均匀性之间的相互作用。为了达到高磁导率和低矫顽力，所有各向异性 K 都应尽可能地小($K\rightarrow 0$)。这就是说磁致伸缩 λ 也要可忽略，因为它也在总各向异性能中贡献出磁弹性各向异性(Kneller，1962；Chikazumi 和 Charap，1978；Wohlfarth，1980，1982)。

(b)特殊的磁滞回线形状：这里我们有不同的标准。小的各向异性用以在材料中产生一定的择优取向，在晶态材料中就是晶体各向异性 K_1 或感生单轴各向异性 K_u。在非晶态和纳米晶合金中，常用各向异性 K_u。这时，可能只有一种各向异性为主，通常期望的是 $K_u \gg K_1$。

· p. 414 ·

14.2.6.2 技术应用实例

作为一种实例，我们选择一种晶态合金系列——掺杂 1%—6%Mo 的、近于 80%Ni 的 NiFe 合金。通过合金的选择、最佳的退火以及热处理而得到高的磁导率、相当低的矫顽力或矩形磁滞回线。图 14-17 给出 Ni-Fe-Cu-Mo 系对应 $K_1=0$ 和 $\lambda=0$ 的相应合金图(Pfeifer 和 Radeloff，1980)。按图 14-18，在 1%—4%Mo 的范围内可得到矩形回线的、近于

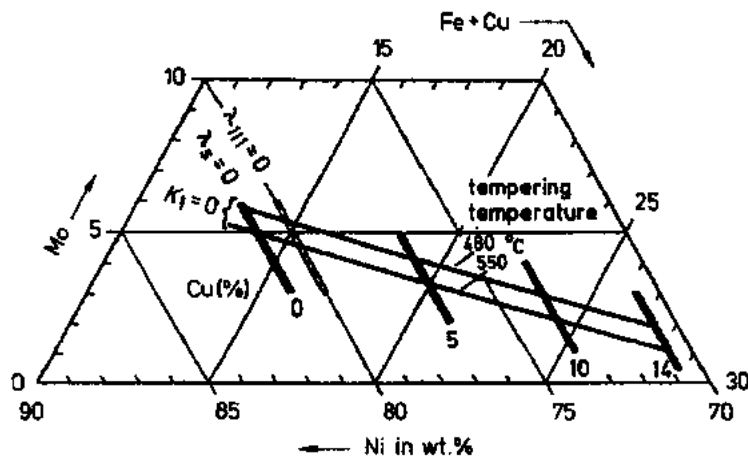


图 14-17 Ni-Fe-Cu-Mo 系合金图中对应 $K_1=0$ 和 $\lambda=0$ 的线(Pfeifer 和 Radeloff，1980)

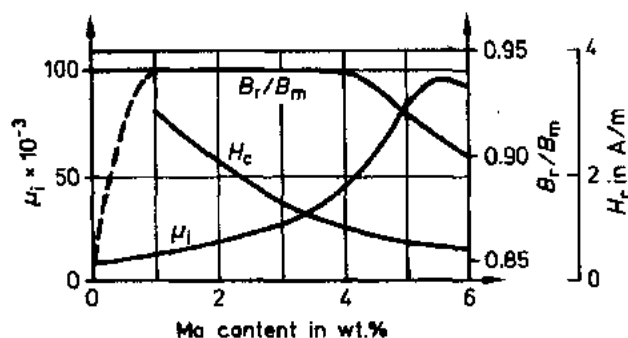


图 14-18　在 80%Ni-Fe 合金中，初始磁导率 μ_i、剩磁比 B_r/B_m 和矫顽力 H_c 决定于 Mo 的含量以及退火处理

0.95 的高剩磁比的材料。另外，当含 5% -6%Mo 时，经合适的退火可得到高初始磁导率 μ_i 和低矫顽力 H_c。这时和 K_1 一样，λ_{100}和 λ_{111}和 λ_s 都可通过充分的组分选择、退火处理而使其通过零线。对矩形回线言，较低的 Mo 含量和不同的退火处理可将晶体各向异性常数移至 $K_1<0$，结晶学<111>方向成为择优方向。这时磁致伸缩的过零线并没改变(Pfeifer，1970)。

14.2.6.3　颗粒和晶粒尺寸的重要性和影响

颗粒和/或晶粒尺寸对依赖于结构的 μ_i 和 H_c 讲特别重要；这是已知道很久的事实。对晶态合金，矫顽力对颗粒尺寸有关的部分是：

$$H_c = H_{c0} + \frac{const}{d_k} \propto \frac{1}{d_k} \tag{14-3}$$

这里 d_k 是颗粒直径，H_{c0}是 H_c 与材料有关的基本部分。这关系式可应用于 $d_k>\delta_B$(Bloch 壁厚度；见 Mager，1952)。(14-3)式从理论上来理解就是，如果这颗粒被视为磁化核的载体，磁化核的直径就是颗粒的直径。较大的核径所需的反磁化场就较小。(14-3)式也可用于多晶铁氧体(Kampczyk 和 Röss，1978)。

• p. 415 •

在一些非晶态和纳米晶合金中，矫顽力特别低，似乎从根本上就与(14-3)式相矛盾。然而 Herzer(1990)得到了纳米材料的 H_c 关系式。对非常小的颗粒，比如说纳米范围的集合体，相应的局域磁各向异性能和铁磁交换能的作用就重要了。用无规各向异性模型，涨落的局域磁晶各向异性被交换作用所平均掉，从而只有很小的各向异性对磁化过程起点影响，故矫顽力很低：

$$H_c = const \cdot \frac{K_1^4 \cdot d_k^6}{J_s \cdot A^3} \cdot \propto d_k^6 \tag{14-4}$$

这里 d_k 是晶粒尺寸，K_1 是纳米晶合金的局域晶体各向异性，A 是磁交换能常数。

这时晶体尺寸的影响比(14-3)式更显著。图 14-19 在很宽的范围内(d_k=1nm 至 1mm)绘出了矫顽力与颗粒，或晶粒尺寸的关系。$1/d_k$ 关系用于晶态 NiFe 和 SiFe 合金，而 d_k^6 关系用于非结晶型合金，对非晶态合金，原子间的距离就可以认为是"颗粒尺寸"，只存在 H_c 关系中最基本的、极低的部分，是源于更长程的不均匀性，比如磁致弹性应变所造

成。按图 14-19，颗粒或晶粒直径在 100nm 左右时可得到最大的 H_c 值。这正是颗粒直径 d_k 与 Bloch 壁厚 δ_B 相当时的情形。从图 14-19 可明显看出纳米晶材料处于非晶态材料和 d_k=10nm 至 20nm 的晶态材料之间。

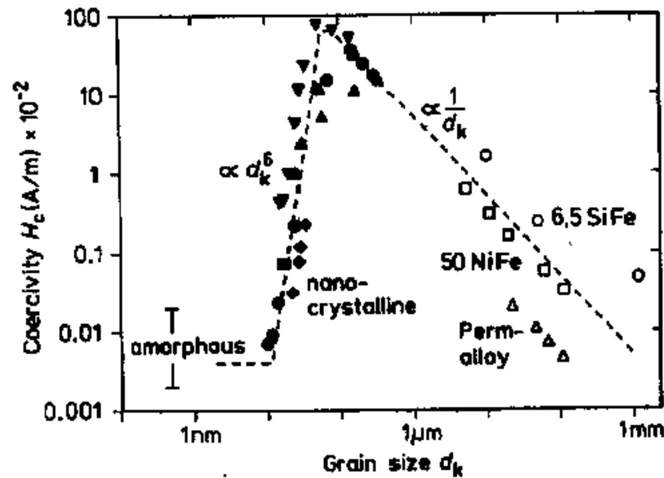


图 14-19　晶态、非晶态和纳米晶材料的矫顽力 H_c 与颗粒尺寸 d_k 的关系

14.3　金属材料的结构

现在，我们按照组分和结构来区分一下以下类型的软磁金属材料：晶态，非晶态和纳米晶。

进而还应该指出相应于粉末铁芯材料的粉末复合物以及磁性磁膜。但这些材料既不新又不是不同的材料，只是具有特别的铁芯形式和部件而已(见 14.5.2 节)。

• p. 416 •

起先所有的金属软磁材料都基于铁，在电气时代的开始阶段，铁甚至是惟一应用的软磁材料，称之为“软铁”或“钢”。在 1900 年左右才开始系统地发展材料，初期是加入一些 Si，产生了磁钢片。到 1920 年左右发展出 NiFe 合金(Arnold 和 Elmen，1923)，后来的几十年才发展出有很宽范围的许多特殊材料类别来。特别是后期的非晶态和纳米晶金属，扩大了软磁材料的范围。

14.3.1　晶态材料

晶态金属中包含大量的颗粒或晶粒，各个晶粒的点阵取向都不同。软磁合金最普通的点阵结构是立方体，颗粒尺寸随各种合金而异，通常在 0.01mm 至 10mm 之间。在某些合金中，可通过特殊的加工过程而得到颗粒取向(织构)。

Fe，Co，Ni 是主要的组成。加一些诸如 Cu，Mo 或 Cr 去改变一些基本量，比如各向异性、磁致伸缩或电阻率等，从而优化特定的软磁性。加很少量的 Mn 或 Ca 是为了改善可加工性等技术原因。SiFe 是个特殊情况，这里加入 1%—3.5%的 Si 是为了增加电阻，降低涡流损耗。

14.3.2 非晶态材料

作为快速固化技术的结果之一,就是获得一类新的非晶态金属材料(O'Handley,1977;Hilzinger 等,1978;Cyrot,1982;Luborsky,1983;Moorjani 和 Coey,1984)。

非晶态金属不具有有序的点阵结构,因此就没有晶粒或颗粒边界。它仅有短程序,其最普通的图像就如同四面体,它常构成团簇存在。其结构与液态和玻璃态相似,因此又称金属玻璃。在本丛书第一卷第 4 章对非晶态的制备和结构作了更详细的介绍(Lamparter 和 Steeb,1992)。

对具有不同原子直径的元素,最易制得非晶态合金,比如由过渡族金属(T),如 Fe,Co,Ni,和类金属(M),如 B,C,P 构成的合金。类金属优先占有金属原子间的较大的空隙,同时起玻璃形成体的作用。非晶态软磁合金的组分为通用分子式 T_xM_{100-x},$70\leqslant x\leqslant 80$。由于有相当量的非磁性类金属,其饱和极化强度 J_s 就显然比晶态金属要低。比如:

晶态:$Fe_{97}Si_3$(wt.%)[1], $J_s=2.03$T

非晶态:$Fe_{80}(B,Si,C)_{20}$(at.%), $J_s=1.6$T

非晶态是一种亚稳态。因此向上的连续可工作的温度就要比晶态材料低。这可通过稳定化退火处理,从根本上减少材料中的自由体积,消除可能的弛豫效应,从面获得一定的改善。

· p.417 ·

非晶态与晶态金属的区别可以用一种模型来作最好的说明。如果用两种不同尺寸的球按 80∶20 之比混合,我们就可得到无序结构的非晶态。相反如果用同样尺寸的球,则得到的是具有"颗粒"和"颗粒边界"的有序结构(图 14-20)。

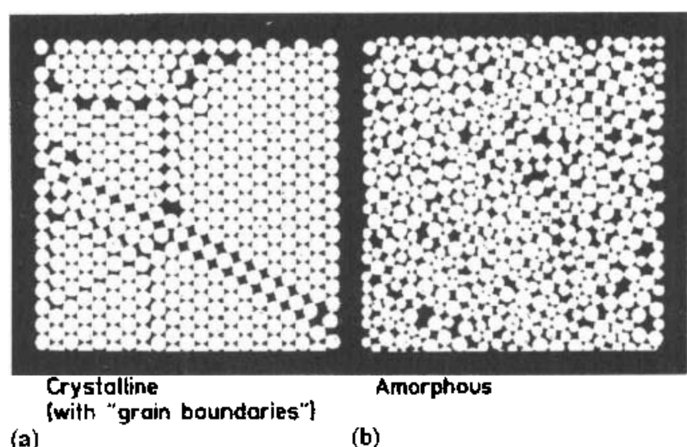
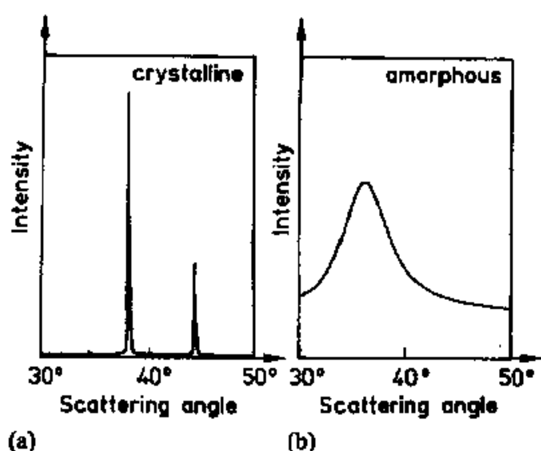


图 14-20 模型:(a)同样尺寸的原子形成具有"颗粒边界"的晶态结构;(b)不同尺寸的原子构成非晶态结构

从 X-射线衍射可看到最明显的区别:对有序点阵,如晶体,由于原子的精确有序而得到尖锐的强度峰[图 14-21(a)];而非晶态金属的无序结构表现出的是和液态一样的模糊的强度极大[图 14-21(b)]。

---

1) 相应于 $Fe_{94.2}Si_{5.8}$(at.%)。



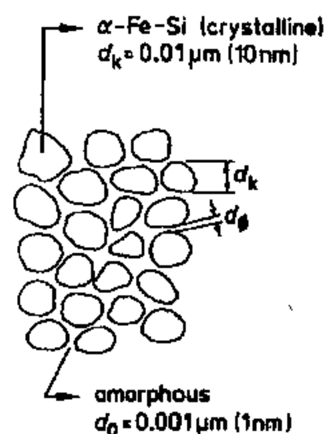


图 14-21 (a)晶态合金；(b)非晶态合金的 X 射线衍射图

图 14-22 纳米晶材料的二维模型

14.3.3 纳米晶材料

在对快速固化技术的研究工作中，发现并研究了在很宽范围内变化的晶体结构。这个范围从通常大小的晶体，到非常细小的微晶和纳米晶，直至非晶态金属。进而在纳米晶FeSiB 合金中加入 Cu 和 Nb 竟得到了极好的软磁性(Yoshizawa 等，1988；Herzer，1990)。图 14-22 半示意地表示了纳米晶金属的结构。

• p. 418 •

14.4 加工过程

本章简略地讨论加工过程和步骤，并不涉及技术细节。

14.4.1 熔炼和浇铸

大部分软磁材料加工的第一步都是熔炼和浇铸。开始是将生产铁和简单钢的原始步骤用于软磁合金，后来得到了相当大的改进[VDEh(Verein deutscher Eisenhüttenleute)，1985]。

在熔炼 SiFe 时最重要的事情是高纯度和高精度地加入所需的 Si 含量，以符合某个需要的相，如 MnS 相和 AlN 相，这对以后作晶粒取向是很重要的。材料是在 LD 转炉，或某些特定情形下在电弧炉(电子熔炼)中，成炉地熔化(VDEh，1989)。然后浇铸成锭或作连续浇铸。一般要熔几百吨。

NiFe 和 CoFe 合金通常是在感应炉中作真空熔炼。组分的精确是重要的，主要的组成是 Fe，Co，Ni 加上一些添加物 Cu，Mo，Cr 和 V。另外，少量 Mn 和 Si 的添加和 Mg 及 Ca 一样用于抗氧化，但这对结构、合金纯度及可加工性都产生明显的影响。

其他熔炼过程，譬如真空电子束熔炼，有时用于对开口炉在通常大气条件下制造的材料作再熔炼。而区域熔炼和快速熔炼还只限于实验室研究工作使用。

14.4.2 粉末冶金生产,烧结

除了熔炼外,烧结也用于从金属粉末制备成致密材料。粉末冶金是从金属粉的制备和混合开始的,采用的有以下的材料或母合金:

Fe,FeP,FeSi;

NiFe,CoFe;

NiFeMo。

粉末通常是在真空条件下,在保护气氛下或在水中将熔体雾化而获得的。真空下制造的粉末是球形的,直径小于150微米。在压形时为了有更高的堆积密度,粉末的尺寸最好大小不一而不是均匀一致。烧结可得到更高纯度(铁99.95%—99.98%)和更高精度的合金组分,因为它不像熔炼那样要有些添加物。烧结前的压实致密度,比如说雾化铁粉在压实后的致密度可达到块状材料密度的90%(Klar,1984)。

为了在工具中对已完成的部件加压,要将润滑剂加到粉末上并用润滑剂处理冲模。

接着,烧结必然会明显降低氧化,导致晶粒生长,减少气孔,改进材料均匀性。高温烧结常在保护气体中,在接近熔点的温度下进行。气孔和非金属包裹物,如氧化物等都会使结构有关参数,特别是矫顽力变坏。近于3%的剩余气孔就会使饱和极化强度略有下降(Adler 等,1989)。

· p.419 ·

14.4.3 热成形和冷成形

浇铸的锭、棒等所需热成形和冷成形的次数决定于最终需要的尺度。在不同成形步骤中间,材料要作中间退火以作清洁,并改进其可加工性。

SiFe 电工钢中,非晶粒取向钢和晶粒取向钢的成形步骤有明显的不同。

非晶粒取向钢板和钢带一般是热轧到2mm厚,然后冷轧到最终厚度。而要制造具有Goss织构的晶粒取向钢板(见14.2.3.1节和Goss,1935),在热轧后则要分两步冷轧,并需要作中间退火,在达到最终厚度前,每次减薄厚度达50%—60%。中间退火的一步用于再结晶,造成预定的Goss织构的初始结构。接着还要做芯圈的高温退火和最终厚度下带的连续应力弛释退火。最后一步是加绝缘层。对3%SiFe合金也可得到立方织构,但在工业规模上生产要困难得多(Assmus 等,1957)。

NiFe 和 CoFe 合金开始也是热轧到近于5mm,然后,经过中间退火再分几步冷轧。对具有面心立方织构的50%NiFe合金,可通过最终的冷加工和重结晶过程产生95%的立方织构(Dahl 和 Pawlek,1936)。

取决于冷加工程度及最终的尺度,需要不同类型的多辊轧钢机。要求的带越薄,加工辊的直径就要减小,以增加形变压力。而薄的加工辊就要有更多的支撑辊数目(Vacuum Schmelze AG,1963)。

工业应用的 NiFe 和 CoFe 合金条的厚度在0.3至0.05mm之间,然而30—3μm的条带和箔也用辊轧的方法制造。

14.4.4 快速固化

在对用熔炼和浇铸的金属作常规加工过程时,浇铸锭的固化和冷却都相当的慢,足以

产生有序化过程而形成晶体。当冷却速率显著提高，比如说达到 10^3 10^6℃/s 范围时，情形就不同了，它会极大地影响或完全抑制晶化过程。然而这种速率对铸锭并不可行，因为从铸锭中心向表面的热传导过程相当长，从而限制了冷却的速率。当将熔体通过一个矩形喷口而喷射至冷却的，以 20—30m/s 量级的速度运动的表面时，就可得到非常快的冷却，这就需要有很快的连续浇铸过程(Narasimham，1980)。实际应用时有几种不同的技术(如图 14-23)。在 15 卷第 2 章中对这些技术有详细介绍(Suryanarayana，1991)。

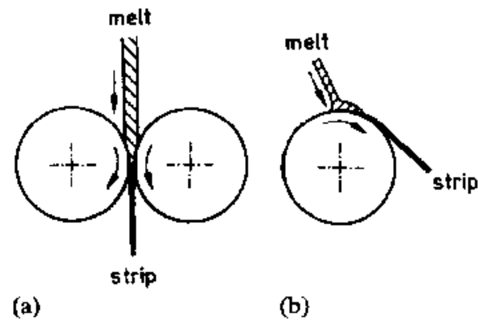


图 14-23 平面流动浇铸过程示意图(melt spining)。(a)双辊过程；(b)单辊过程

用单辊得到的条带厚度在 15—30μm 之间。可是实际上现已可以制备 5—10μm 厚的条带(Yagi 和 Sawa，1990)。用双辊则可制备 100μm 的厚度，取决于什么样的合金。通过喷口的选择，可使带宽在 1mm 至 100mm 间调节。

· p. 420 ·

含某种掺杂的非晶态条带通过退火可转变为纳米晶状态，因此可以用它作为纳米晶合金的原材料。

通过快速固化技术，可以将熔体一步而制成薄带。当不能对晶态合金进行方便的轧制和中间退火等过程时，快速凝固技术则不失为一种极经济的好方法。由于其浇铸率很高，就有可能在一个小时中制备 1000kg 的薄带(50mm 宽)。

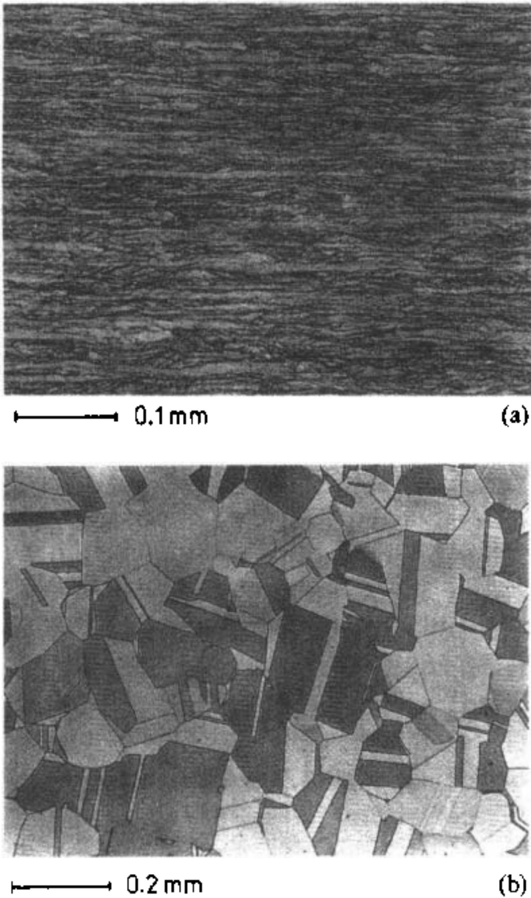


图 14-24 80%NiFe 合金在冷轧状态(a)下和最终退火；(b)下的微结构

14.4.5 热处理，退火

14.4.5.1 晶态材料

晶态软磁金属和合金必须经过热处理，理由很多。在主要的成形工序后的中间退火可以改善材料延展性，从而改善可加工性。中间退火还可以清洁化并除碳。

最后的退火处理最重要，它可使原来形变了的、扭曲了的结构通过重结晶而得到均匀的微结构，同时还控制一定的晶粒结构和大小。当以氢为保护气氛时，最终退火也可用以清洁材料。图 14-24 示出近于 77%Ni 的高磁导率 NiFe 合金，在退火前后的微结构，图 14-25 则给出相应的磁导率曲线。从这两张图明显可见最终退火的重要意义

——这对软磁材料言是最重要的加工步骤之一。最终退火常用的温度范围是1000—1200℃,并且接着又在500℃左右作二次退火处理(双处理)(Boothby和Bozorth,1947),以便在材料中获得到所需要的磁性。有时还加上磁场来影响回线的形状。

· p. 421 ·

对软磁晶态材料和化合物言,应该强调指出,这最后的退火必须是在所有成形操作结束后,作为最后一步过程来做。材料和部件在此后不能再有任何机械成形或应力过程,因为这都将破坏磁性。

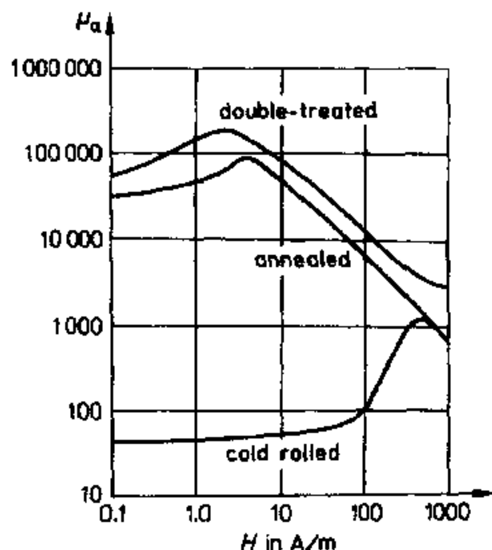


图14-25 图14-24中的80%NiFe合金在冷轧时和在退火态时的磁导率与磁场强度的关系

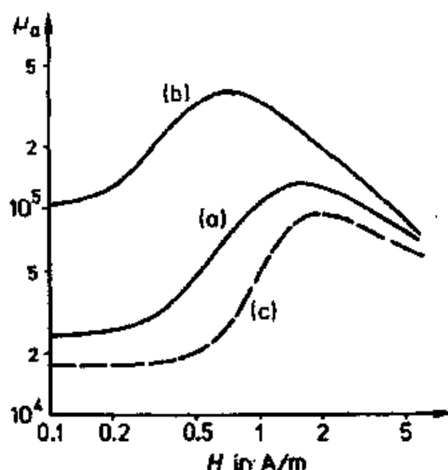


图14-26 退火对非晶态合金的影响:(a)Co基合金,淬火态,未退火;(b)Co基合金,退火后;(c)NiFe基合金,退火后

14.4.5.2 非晶态和纳米晶材料

前面所述快速固化加工技术的非晶态金属并不需要中间退火,然而为了消除内应力或优化磁性,合金通常还是要在晶化温度以下退火。这时磁场退火起重要作用。

具有零磁致伸缩的富Co合金在喷铸后就具有相当好的软磁性,并不需要退火处理,因为由快速固化引起的机械应力并不对材料产生影响。而对具有高磁致伸缩的Fe基和NiFe基合金,情形就相反。但是,对富Co合金增加一次退火仍然是有好处的,可得到最佳的磁性能。图14-26即为一例。

在制备纳米晶材料时,退火起的作用更重要。为了从非晶态制备纳米晶态,Fe基非晶态条带要在高于重结晶温度以上的约550℃退火,这将在非晶态基质中产生晶粒尺寸为10—20nm的纳米晶区域。更高温度的退火将造成晶粒粗化或形成硼化物,这都导致软磁性的恶化,产生高矫顽力(图14-19)。

14.5 材料，各种合金

14.5.1 概观

我们按照 IEC publication 404-1(1979)的方法，将软磁材料按最重要的合金类别来分类。在这一分类中，实际上也是按一定的磁性作间接的分类，比如说高饱和极化强度、高磁导率等。进一步的细分则是在不同的合金类别中按回线形状来分：如圆弧状(R)、矩形(Z)或扁形(F)。

在图 14-14 中已经给出了两个主要特征参数，饱和极化强度 J_s 和矫顽力 H_c 的整个数值范围，图 14-27 大略地给出了各种磁化曲线的范围。这里的下限曲线是极软的非晶态富 Co 合金，但其饱和极化强度较低，而上限是晶态 50%CoFe 合金的磁化曲线，表现出最高的饱和极化强度。可用作机械结构材料、发电机或抗腐蚀钢等方面的软磁钢，将这类材料磁化曲线所覆盖的面积加了斜影以利比较。

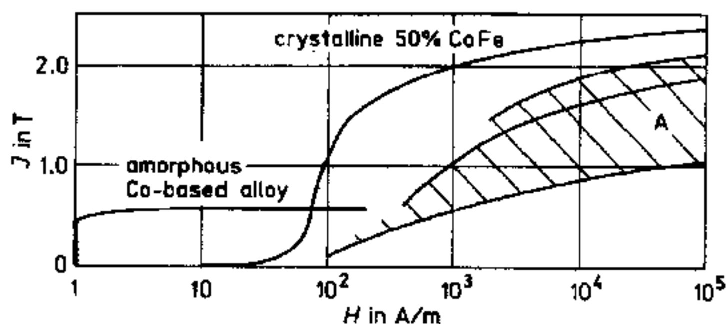


图 14-27 软磁合金及相比较的结构工程用磁性钢以及高度耐腐蚀的磁性钢

14.5.2 晶态材料

考虑下列各类晶态合金：

(1)铁和软铁；

(2)硅钢；

(3)镍铁合金；

(4)钴铁合金；

(5)其他特殊合金；

14.5.2.1 铁，软铁

软铁，是一种不希望的杂质含量非常低[1]，而为工艺和软磁性的要求所必须加的元素添加量也尽量低的材料。所期望的特性是很容易磁化、矫顽力低、抗老化，另外可加工性强、加工质量高等机械性能当然也很重要。

1) 原文误为“maximum”，“非常高”。— 译者注

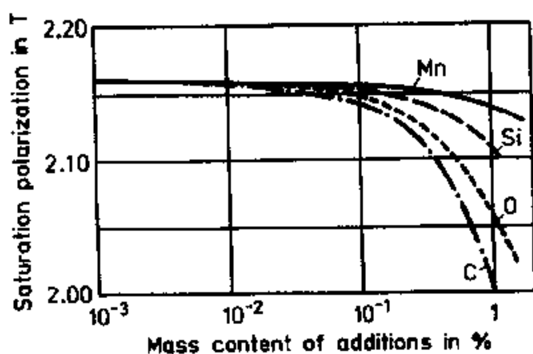


图 14-28　纯铁中少量添加物对饱和极化强度的影响(VDEh,1985)

饱和极化强度基本上是由纯度决定的,除了添加 Co 以外,所有掺杂都使饱和值下降,如图 14-28 和 VDEh(1985)所示。

矫顽力主要取决于 C 含量、非磁性脱溶物的体积和含量、晶格点阵的其他不完整性以及晶粒尺寸。Kersten(1944)以及 Dijkstra 和 Wert(1950)从理论上处理了非磁性包含物对矫顽力的影响。

• p. 423 •

14.5.2.2　硅钢

从产量的角度看,硅铁和硅钢是软磁材料中最重要的一类。它又区分为非晶粒取向各向同性(NO)钢和晶粒取向(GO)钢[1]。非晶粒取向钢基本上用于转动机械,因为在这类应用中,磁通方向可以是各个方向,磁的择优取向并没有好处。

具有 Goss 织构的晶粒取向钢多用于磁通量与轧制方向一致的场合,比如变压器铁芯。

这些年来 Goss 织构的取向程度、相应磁化能力和总损耗特性等都得到显著的改进。从两个途径降低了涡流损耗:(a)将迭片厚度从原先的 0.35mm 降到 0.30,0.27 直至 0.23mm,从而降低正常涡流损耗;(b)对迭片作表面处理、机械刮痕或激光刻划,以增加 Bloch 畴壁,减少壁间距离(即磁畴尺寸),从而降低反常涡流损耗(见关系式 14-10)。

图 14-29 给出总涡流损耗与偏离取向角的关系(Bölling 和 Hastenrath,1986)。从中也可看出上述表面处理的影响。

图 14-30 为 1955 到 1990 年间非晶粒取向钢和晶粒取向钢的总损耗的变化历史。工业规模生产的最佳 Goss 板和带,在立方体的边与条带的方向的偏离取向角小于 2°。

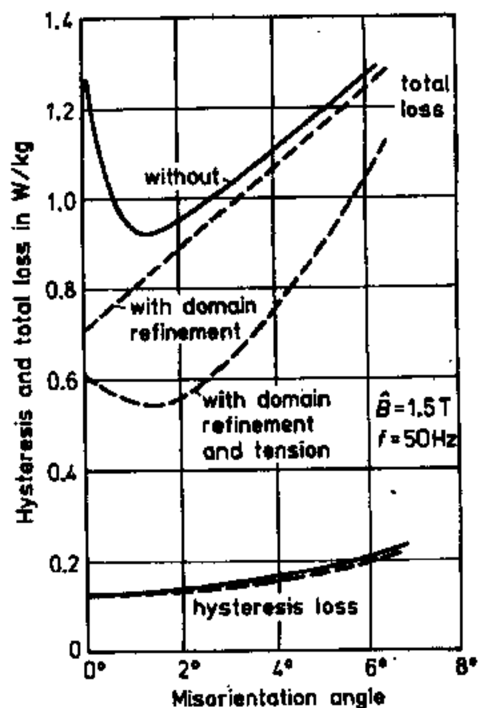


图 14-29　高度晶粒取向材料(单晶)的晶粒取向与功率损耗下降的关系(Bölling 和 Hastenrath,1986)

• p. 424 •

14.5.2.3　镍-铁合金

软磁 Ni-Fe 合金是面心立方结构,Ni 含量在 30%和 80%之间,可分为五类,各自表现出很不相同的磁性:

1) 进一步可区分为常规晶粒取向(RGO)和高磁导率晶粒取向(HGO)材料。

(a) 72%—83%Ni (添加 Mo, Cu,Cr);

(b)54%—68%Ni(添加 Mo);

(c)45%—50%Ni;

(d)35%--40%Ni;

(e)近于 30%Ni。

决定材料"软"的程度的参数,是晶体各向异性和磁致伸缩。在与这有关的研究中就明显可以看出,NiFe 合金中包含了磁性上最软的材料,图 14-31 给出饱和极化强度 J_s,居里温度 T_C,晶体各向异性常数 K_1,在＜100＞和＜111＞方向的磁致伸缩 λ_{100},λ_{111} 与 Ni 含量的关系(Kneller,1962)。

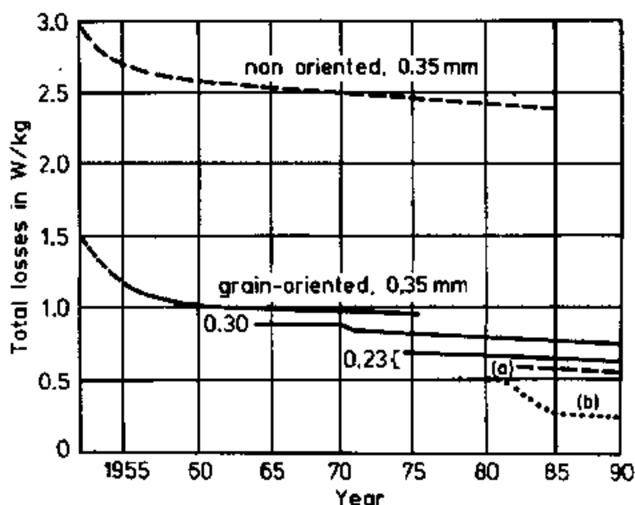


图 14-30 1955 年至 1990 年硅钢损耗下降过程 ($\hat{B}$=1.5T;f=50Hz):(a)用激光刻划;(b)Fe 基非晶态合金

(a)K_1 和 λ 在 Ni 含量 80%附近都通过零点,具有最高的磁导率和最低的矫顽力的材料也正是在 72%—83%NiFe 合金中获得的。目前的最佳值为 $H_c \approx 0.5$A/m,$\mu_i \approx 200\ 000$。通过调节合金组分和退火处理,既可以获得高的初始磁导率,也可以得到特殊的回线形状(Z 和 F 形)。另外,也会影响磁导率的温度行为和温度系数(Pfeifer,1970)。72%--8.2% NiFe 合金的饱和极化强度在 0.8 至 1T 左右。

(b)54% 68%NiFe 的一组材料具有比(a)组材料高的饱和极化强度和相当高的磁导率。这组对磁场退火的响应特别好,可以得到明显的 Z 形或 F 形回线(图 14-32)(Rassman 和 Wich,1959;Pfeifer,1966;Radeloff,1977)。而在本组材料中具有 R 形回线者,可得到很高的初始磁导率。

(c)对 Ni 含量在 45%--50%的 NiFe 系合金,可获得近于 1.6T 的最大的饱和极化强度。通过选择适当的轧制条件和退火条件,就可得到立方织构和矩形回线,或是具有粗晶粒结构的正常弧形回线(R)(图 14-33)。通过晶体的取向和磁场退火,还可以在(c)组合金中得到其他的回线的变化形状(Pfeifer 和 Radeloff,1980)。优化的熔炼技术或烧结条件可以得到极好的磁性,特别是低的矫顽力($H_c \approx 3$A/m),即使对相当厚的材料也能如此。

• p. 425 •

• p. 426 •

(d)具有 35%—40%Ni 的合金在电子通讯变压器迭片铁芯材料中起重要作用(Reinboth,1970)。在 NiFe 系中,这组的磁导率相对较低,但保持恒定,稍有增加,且具有最高的电阻率。磁导率的范围是 2000 至 8000,饱和极化强度在 1.3—1.5T 之间。

(e)30%NiFe 合金的居里温度在室温附近,可通过 Ni 含量的微调而从 30℃变化 120℃,因此这类材料基本上是用作温度补偿,比如在永磁系统中,在电路中等等。

14.5.2.4 钴-铁合金

技术上重要的 CoFe 合金的 Co 含量在 27%至 50%之间。在所有软磁材料中,它们可

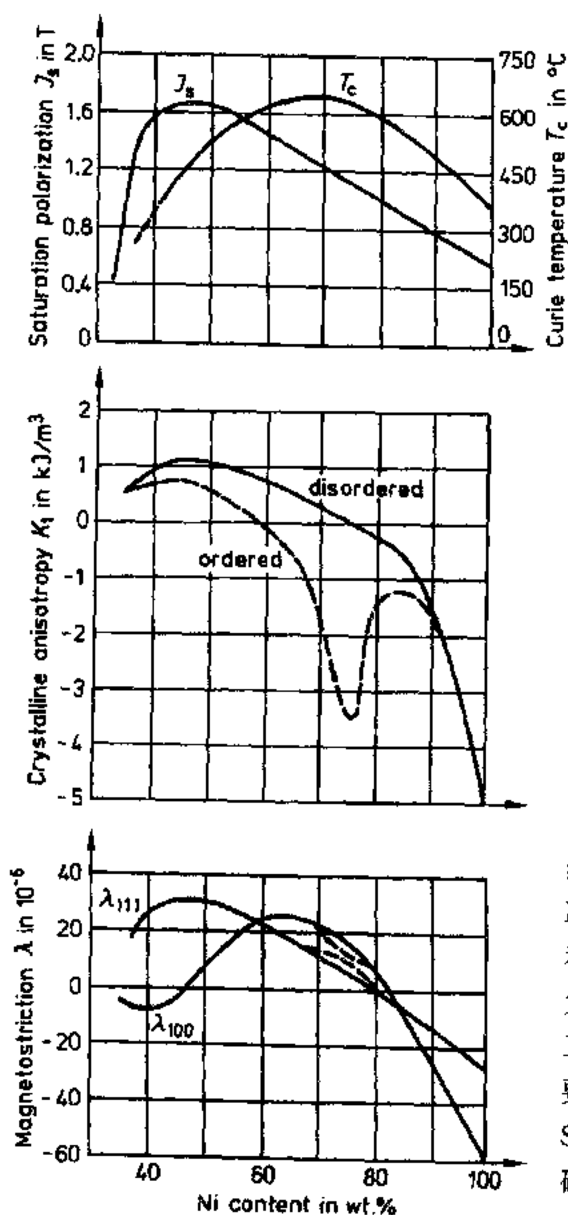


图 14-31 NiFe 合金系的极化强度 J_s，居里温度 T_c，晶体各向异性 K_1 和磁致伸缩 λ(Kneller，1962)

值(Radeloff，1977)。

• p. 427 •

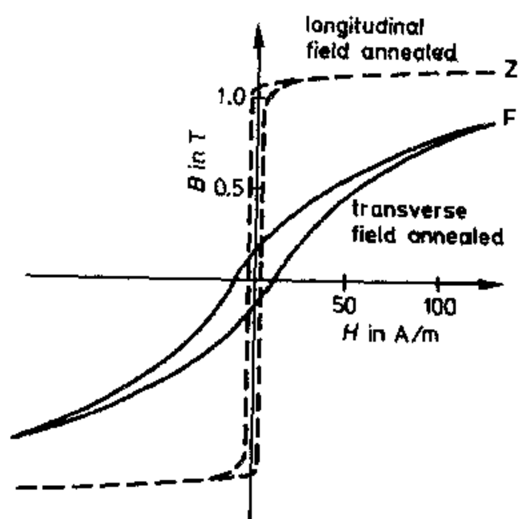


图 14-32 具有 Z 型和 F 型回线的 54%—68%Ni-Fe 合金

具有最高的饱和极化强度，2.4T；最高的居里温度，接近 950℃。高[1]的晶体各向异性值加上高的磁致伸缩值使得它的磁性"软"的程度比 NiFe 合金要差。图 14-31 和图 14-34 给出了 Co-Fe 系最重要的磁参数(Pfeifer 和 Radeloff，1980)。常用的合金组分是 49%Co 和 2%的 V。加 V 可降低脆性，改善轧制行为和增加电阻率。从冶金的角度说，其可加工性，特别是轧成薄带的能力比 NiFe 合金要困难和复杂得多。它也不能像 NiFe 或 SiFe 合金那样获得预想的晶体结构，但通过磁场回火可产生矩形回线。

除近于 50%CoFe 合金外，具有 27%Co 和 35%Co 的合金也有一些重要性。虽然它们较易于轧制，但其磁化曲线的磁通密度在中等场强(1000A/m)下要比 50%CoFe 的为低，可是到高场强下则几乎可得到相同的

14.5.2.5 其他特殊合金

除了前面讲的晶态软磁合金外，还有一些其他特殊合金：

1) 原文为"低"，应改为"高"。——译者注

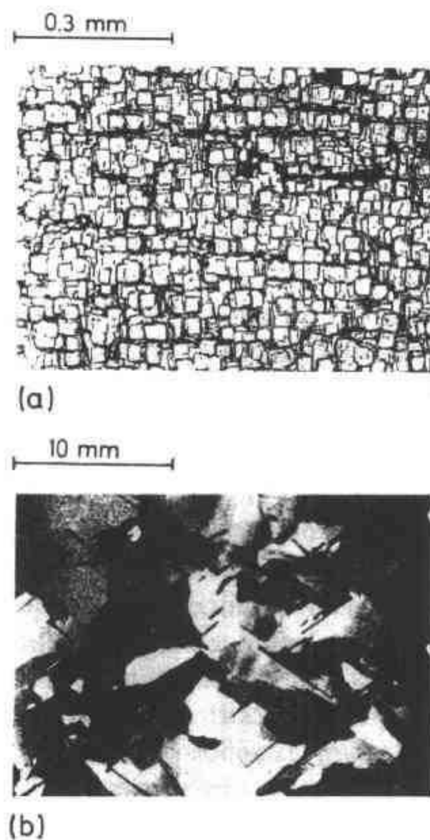


图 14-33 具有(a)立方织构晶粒取向，(b)粗晶粒结构的 50%NiFe 合金的微结构

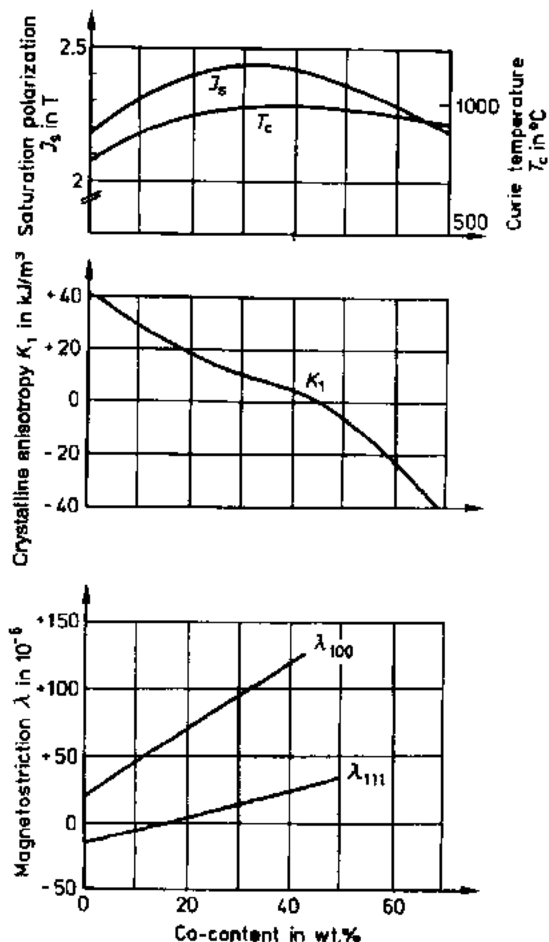


图 14-34 CoFe 合金系的极化强度 J_s，居里温度 T_c，晶体各向异性 K_1 和磁致伸缩 λ(Pfeifer 和 Radeloff，1980)

(a)具有 6.5%Si 的 SiFe 合金；

(b)Al-Fe 合金；

(c)Si-Al-Fe 合金；

(d)其他钢。

(a)具有 6.5%Si 的 SiFe 合金：Si 掺杂可增加铁的电阻率，降低涡流损耗。工业生产规模生产的 3%Si 的硅钢，实际上从磁性讲并不是最佳的，其晶体各向异性 K_1 和磁致伸缩 λ 明显并不为零。但 Si 含量 6.5%的就好得多，因为 λ_{100}，λ_{111} 都几乎为零，K_1 的值也很低(见图 14-35；Kneller，1962)。但是，随着 Si 含量的增加，材料变得更脆，不再能以通常的方式去轧制。通过快速固化技术可直接从熔融态加工成韧性薄带(Tsuya 等，1980)。对 6.5% SiFe 合金的特殊热轧技术和化学气相淀积技术(CVD)也有新的发展(Tanaka 等，1990)。6.5%SiFe 的饱和极化强度为 1.8T，而不像 3%SiFe 有 2.03T，然而比 50%NiFe 要高。薄带(<0.1mm)型 6.5%SiFe 合金对中频应用很有前途。

(b)铝-铁合金：和 Si 相似，Al 的掺杂可增加电阻率，得到相当好的软磁性。具有 16% Al 的一类合金具有商业价值，它综合了高的磁导率和高的硬度，可用作耐磨损的磁头材

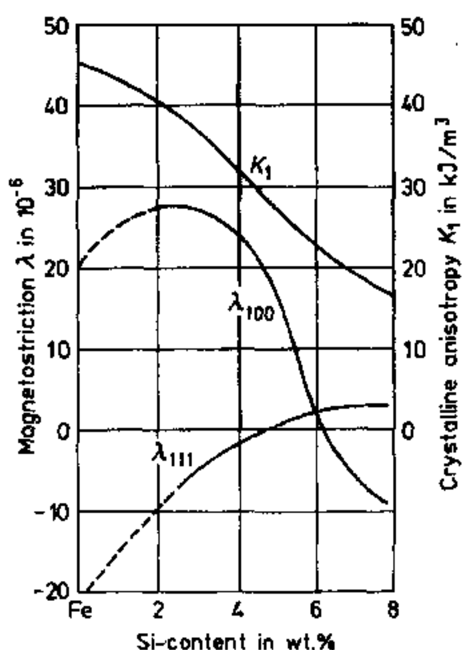


图 14-35　SiFe 系合金中的磁致伸缩 λ 和晶体各向异性 K_1

料。相反，对 12%AlFe 合金，则磁致伸缩值相当高，可用于超声发生器。高 Al 含量的 AlFe 合金也难于成型，有时必须用热轧去达到其最后的厚度。但快速固化技术再一次提供了新的可能性。

(c)Si-Al-Fe 合金：三元系的 Si-Al-Fe，组分范围是 10%Si，5%Al，85%Fe，其 λ 和 K_1 都很低。这就提供了与 72%—83%Ni 的 NiFe 合金可比拟的优异软磁性的前提。这些合金是在日本发展出来的，称之为"Sendust"（Masumoto，1936；Yamamoto，1980）。然而和 6.5%SiFe 一样，这类材料很脆，不能轧制。它只能用浇铸生产，用切割和磨制作进一步加工。快速固化也引入到了这一领域，即喷射浇铸更薄的带(Ohmori 等，1980)。由于它综合了高磁导率和极高的硬度，因此可用于耐磨磁头材料。在粉末状态时也可用作粉末复合材料。
· p. 428 ·

(d)其他钢：除了上面(a)—(c)提到的合金外，为了在软磁性外还要满足一些特殊性能，就还有其他一些材料，它们是：

CrFe 合金：用作不锈钢材料；

CrNiMoNb 钢：处于腐蚀性介质之中时使用；

NiCrMoV 钢：用于高强度发电机轴。

这些材料的矫顽力都接近软磁材料的上限，有时实际上已达到半硬磁材料的边缘(VDEh，1985)。

14.5.2.6　粉末铁芯材料

粉末铁芯材料和粉末复合材料并不是新的材料，只是以不同的方式制备铁芯和部件。迭片铁芯是用二维片状材料部件来降低涡流损耗，而粉末铁芯是三维的，因此在铁芯中不存在哪个方向磁通量有取向的问题。

粉末铁芯的体电阻比实际合金要大好几倍，因此可与氧化物材料(铁氧体)相比较。对涡流言，可分为各个粉末粒子的微观涡流和通过整个铁芯的在粉末之间的宏观涡流(图 14-36)(Hinz，1987)。

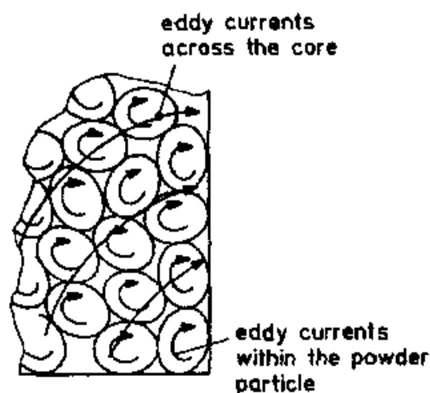


图 14-36　单个粒子中的涡流和穿过整个粉末铁芯的涡流

当各个粒子的尺寸显著减小时，就降低了微观涡流且增加了铁芯体电阻，因为铁芯中绝缘层的数目增加了。这就改善了 RF 性能。另外，当粒子尺寸减小时，矫顽力会增加，这就会增加磁滞损耗。这与前面讨论的晶粒尺寸影响相当，因为这时的粉末粒子尺寸等价于晶粒尺寸。结果，必须在铁芯各种磁

性之间去折衷(Meinke 和 Gundlach,1968)。

由于各个粒子间的绝缘层造成铁芯中包含许多非常小的气隙,因此粉末铁芯的磁化曲线呈很强的剪切状。在很长一段呈线性曲线。它们属很扁的磁滞回线(见图 14-16)。

Ollendorf(1931)从材料的磁导率和铁芯的密度出发计算了铁芯的磁导率。

· p. 429 ·

具有强剪切性的剪切磁导率 μ^*,可用一般表达式:

$$\mu^* = \frac{1}{\frac{1}{\mu_i} + \frac{l_L}{l_{Fe}}} \approx \frac{l_{Fe}}{l_L} \tag{14-5}$$

这 l_L 为气隙长度[1],l_{Fe}是铁芯的平均铁的通路。由此可知,具有强剪切性的材料的磁导率 μ_i 是并不重要的。粉末铁芯的剪切磁导率 μ^* 的范围在 10 至 300 之间,与材料类型有关。

14.5.2.7 软磁薄膜

软磁薄膜对高频磁头讲非常重要,大多用与块状磁头材料相同的材料来制备。一般常用的是二元 NiFe 合金,组分范围是 83Ni/17Fe 和 48Ni/52Fe,以满足 $\lambda \to 0$,$K_1 \to 0$。作为薄膜,我们认为厚度应在 1μm 以下,特殊时要低于 0.1μm。蒸发、溅射或类似技术常用来制备软磁膜。

薄膜的磁畴结构和磁性都表现许多特殊性质,当低于某临界厚度时,薄膜层中就不再形成垂直于膜面的 Bloch 畴壁。从能量原因看,应形成膜面内的畴壁(Néel 壁)。图 14-37 比较了具有畴壁厚度为 δ_B 的 Bloch 壁的较厚材料,以及壁厚为 δ'_B 的 Néel 壁的薄层材料(Néel,1955;Kneller,1962;Feldtkeller,1966)。厚度大于 1.0μm 时仍可为 Bloch 壁,低于 0.02μm 时则为 Néel 壁。

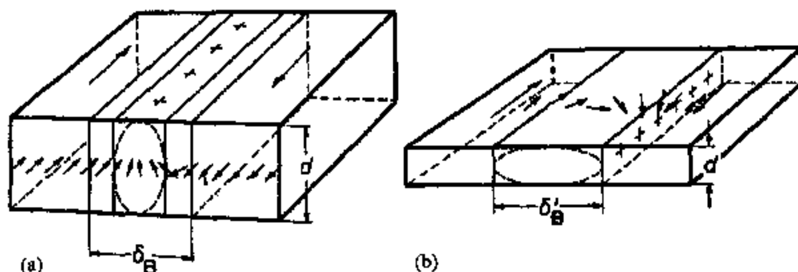


图 14-37 块状和膜状软磁材料的畴壁:(a)块状,Bloch 壁厚 δ_B;(b)薄膜,Néel 壁厚 δ'_B

当层厚减小时,矫顽力和初始磁导率等磁性都偏离其大块材料的值(也可见于 Chin,1981)。

在磁场中蒸发的 1μm 厚的 81Ni/19Fe 膜,性能如下(Krusch,1987;Mee,1987):

$H_c \approx 20$A/m

$H_k \approx 350$A/m

$\lambda_s \approx 1 \times 10^{-6}$

---

1) 对粉末铁芯言,是围着铁芯圆周长度的粉末粒子间的所有微气隙之和。

$\mu_i \approx 2000 \sim 4000$

$J_s \approx 0.9$T

这里的 H_k 是形状各向异性的各向异性场强。

轧制的最薄的带可低于 3μm，而薄膜正好接上此厚度，因此其 RF 性能倍受关注(Boll，1960a，b)。

• p. 430 •

14.5.3 非晶态和纳米晶材料

以金属-类金属为基的非晶态材料通常可按其技术价值而分为三类：

(1)Fe 基合金；

(2)Co 基合金；

(3)NiFe 合金。

为了更好地了解这些类型中可能的磁性，从图 14-38 至图 14-40 给出了所述合金系的饱和极化强度 J_s，饱和磁致伸缩 λ_s 和感生各向异性 K_u 的值(Levy 和 Hasegawa，1977；Luborsky，1983)。

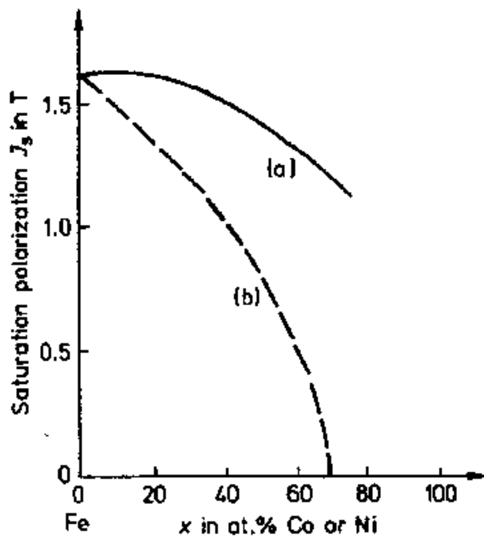


图 14-38 Fe 基非晶态合金的饱和极化强度 J_s 与 Co 和 Ni 含量的关系：(a)$Fe_{80-x}Co_xB_{20}$(O'Handley，1977)；(b)$Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$(Hilzinger，1980)

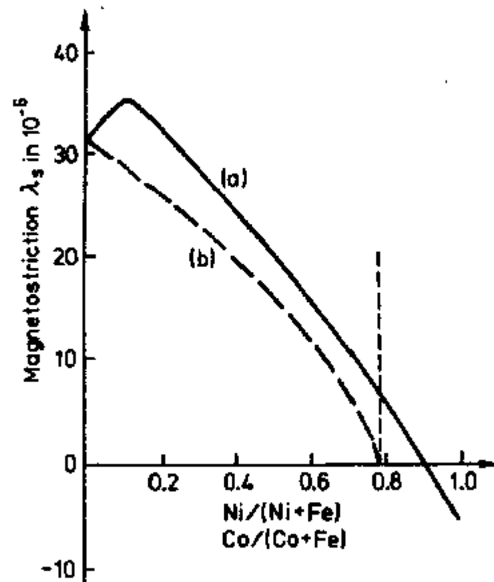


图 14-39 FeCo 基和 FeNi 基非晶态合金的磁致伸缩 λ_s 与 Co 和 Ni 含量的关系：(a)$(FeCo)_{80}B_{20}$(O'handley，1977)；(b)$(FeNi)_{80}B_{20}$(O'Handley，1977)[1)]

作为好的软磁性，最重要的前提之一是没有晶体各向异性，这在非晶态合金中已经是固有的了。

1) 原书错印为$(FeCo)_{20}B_{20}$和$(FeNi)_{20}B_{20}$。——译者注

14.5.3.1 铁基合金

在所有非晶态合金中，一般组分为 T_xM_{100-x}($70\leqslant x\leqslant 80$)的 Fe(Si,B)基富铁合金具有最高的饱和极化强度值，1.5—1.8T。然而软磁性却因相当高的饱和磁致伸缩值(约 30 $\times 10^{-6}$)而受到限制。

· p. 431 ·

与相当性能的晶态 3%SiFe 合金比，富铁非晶态合金具有特别低的矫顽力和特别低的总损耗。低损耗是由于其为厚度仅约 20μm 的薄带以及具有近于 1.35Ωmm²/m 的高电阻率。且低矫顽力就有低磁滞损耗，因此确保了低的总损耗。

从损耗上看，非晶态 Fe 合金比 50%的晶态 NiFe 合金更有利，虽然它们的磁导率相当(Hilzinger，1980；Fish 和 Smith，1986)。

非晶态富 Fe 合金对主频和中频的变压器应用特别有价值。图 14-41 比较了它与晶态 3%SiFe 合金在 50Hz 和 400Hz 的损耗。

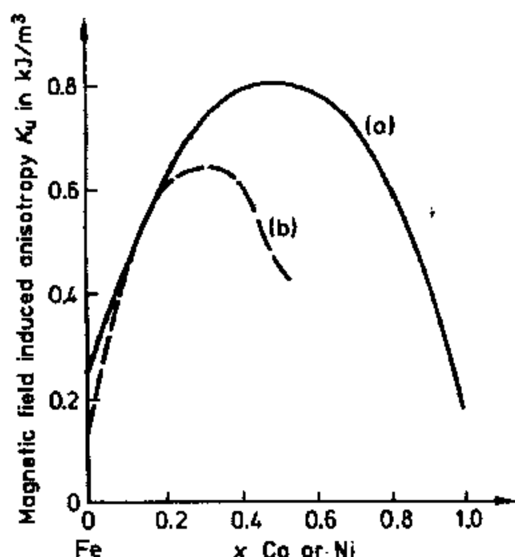


图 14-40 FeCo 基和 FeNi 基非晶态合金的磁场感生各向异性 K_u：(a)$(Fe_{1-x}Co_x)_{77}Si_{10}B_{13}$ (Miyazaki 等，1972)；(b)$(Fe_{1-x}Ni_x)_{80}B_{20}$ (Fujimori 等，1976)

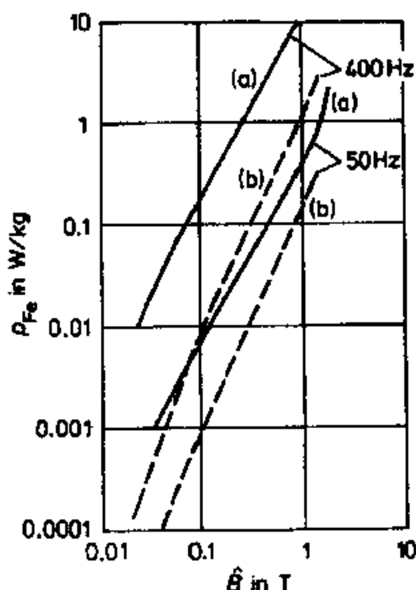


图 14-41 晶粒取向 3%SiFe 合金与非晶态 Fe 基合金[1)]在 50Hz 和 400Hz 下的总损耗：(a)3%SiFe，晶粒取向，0.3mm；(b)$Fe_{81}(B,Si,C)_{19}$，非晶态，0.03mm

14.5.3.2 钴基合金

如图 14-39 所示，在富 Co 系非晶态合金中，磁致伸缩可穿过零线，这是高磁导率和低矫顽力的很好的前提，因为可以忽略磁弹性或应力各向异性。因而在非晶态合金中，富 Co 合金可达到最高的磁导率值，可以与玻莫合金型的高磁导率 NiFe 合金相比拟($\mu_i\approx$ 100 000)，然而，如果用磁场退火以得到一定程度的单轴各向异性时(Luborsky，1983)，这

1) 原书错印成 Co 基合金。——译者注

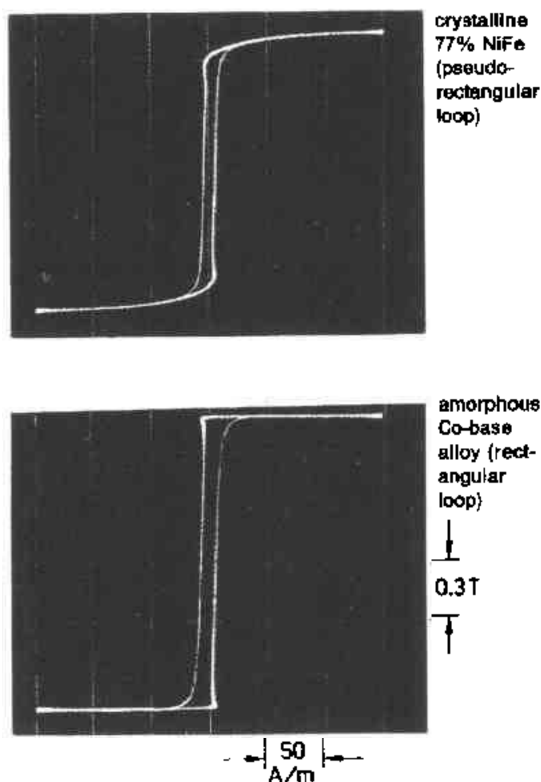


图 14-42　晶态玻莫合金和非晶态 Co 基合金的矩形磁滞回线(f=400Hz)

种材料就极为多样化，特别是可以实现比其他非晶态或晶态合金更好的 F 型和 Z 型回线。图 14-42 绘出非晶态富 Co 合金和晶态 NiFe 合金的 Z 型回线。

由于几乎为零的磁致伸缩值，Co 基合金对机械应力极不敏感。因而在喷铸后不经退火就可得到近于 10 000 的初始磁导率。且意味着将这类带作小直径卷绕时，比如编制磁屏蔽的缆索时，它并不像有磁致伸缩的合金那样破坏其磁导率。

富 Co 合金的饱和极化强度为 0.6—1.0T，比非晶态富 Fe 合金要低，但仍可与晶态玻莫合金相比(0.8—1.0T)。

富 Co 合金的损耗极低，故这类材料特别适用于中频范围(20kHz—500kHz)的变压器使用，甚至比铁氧体还好(图 14-43)(Boll 和 Röss，1991)。

• p. 432 •

14.5.3.3　镍-铁基合金

这类非晶态合金基本上具有等量的 Fe 和 Ni，曲型组分是 $Fe_{40}Ni_{40}(Si,B)_{20}$。饱和极化强度约为 0.8T，磁致伸缩 λ_s 约为 10×10^{-6}，在这类材料中磁致弹性各向异性将发挥作用。由于有很好的弹性，这类合金可用于磁弹传感器，因为很小的应力变化会引起很大的磁导率和回线形状的可逆变化(图 14-44)(Boll 和 Overshott，1989)。

退火后为 R 型回线，初始磁导率达约 20 000，因此比晶态 50%Ni 高 2—3 倍。

当具有 F 型回线时，非晶态 NiFe 合金在中频范围的损耗也很低。

14.5.3.4　纳米晶铁基合金

纳米晶 Fe 基合金正好填充了非晶态金属和常规多晶合金之间的空隙。它提供了一种新的可能性去设计合金，它既具有可以与玻莫合金或 Co 基非晶态合金相比美的优异软磁性，同时也有 1.2—1.3T 的很高的饱和极化强度。

迄今最广泛研究的组分是 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$，可以看成是典型的 FeSiB 金属玻璃组分，掺杂了 Cu 和 Nb。材料是作为

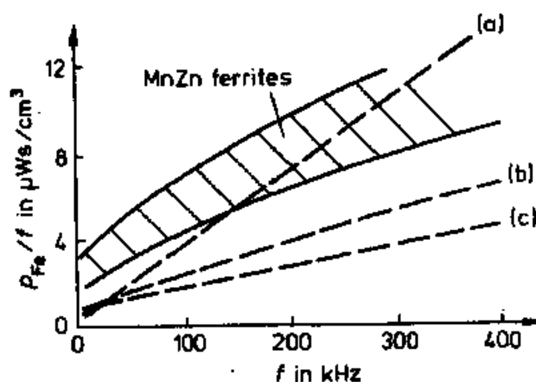


图 14-43　金属和铁氧体在中频范围的每一次磁循环的比总损耗(Boll 和 Röss，1991)：(a)非晶态 Co 基合金，25μm；(b)纳米晶铁基合金，18μm；(c)非晶态 Co 基合金，15μm

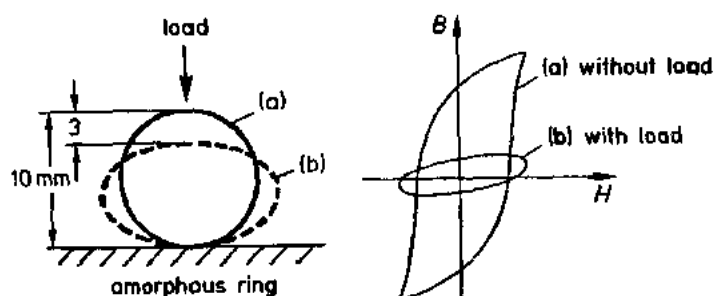


图 14-44 用非晶态 FeNi 基合金的磁弹性圆环传感器的操作原理

非晶态而喷铸的，然后在晶化温度以上作热处理而得到均匀的、超细的 α-FeSi 晶粒结构，典型的晶粒直径为 $d_k \approx 10\mathrm{nm}$。纳米晶结构的形成要归功于 Cu 和 Nb 的掺杂(Yoshizawa 等，1988；Herzer，1990)(亦可见图 14-22)。

· p. 433 ·

纳米晶铁磁体软磁性的基本机制是，和非晶态合金情况一样，当晶粒尺寸小于铁磁交换长度时，局域磁晶各向异性将被无规地平均掉。然而特定合金组分的优异软磁性还缘于同时饱和磁致伸缩也很低。甚至为零。最后，磁场退火可使磁滞回线按应用的需要而改变形状。

另外，纳米晶材料表现出相当高的、约 1.35Ω. mm²/m 的电阻率。加之约 20μm 的很薄的带厚度，这就能在 100kHz 甚至更高的频率具有很好的磁导率关系及很低的涡流损耗。事实上其软磁性与非晶态的、近于零磁致伸缩的 Co 基合金很相似。但其优点在于具有高饱和极化强度和明显好得多的软磁性的温度稳定性。

因此，Fe 基纳米晶合金综合了各种软磁材料的优点，即 Fe 基合金的高 J_s，玻莫合金或近于零磁致伸缩 Co 基合金的"软"度，铁氧体或非晶态金属的优良高频行为(图 14-43)。虽然这一领域还在快速发展之中，但毫无疑问这种新材料将会在不久的将来加入现有各种软磁材料的家族(Herzer，1992)。

14.6 特征磁参数和磁化条件

为了理解和比较特征磁化曲线和数据，关键是要知道用的什么样的测量试样，以及是在什么样的磁化条件下测量的。

测量实际材料性能的最合适的测量试样是闭磁路的，比如环、管及类似的形状。当要测与剪切性有关的参数时，比如测磁化曲线、磁滞回线、剩磁、磁导率等时，就更有必要。否则就必须用退磁因子 N_d 来考虑退磁场(见第 5.2.2 节)。另外，可以用开路试样，如条棒等来测矫顽力。然而试样的长度必须比其宽度或直径为大(Jellinghaus，1952；ASTM，1990)。

· p. 434 ·

14.6.1 实际应用的重要参数

许多重要的软磁材料特征参数可以从磁滞回线和磁化曲线中得到(图 14-15)。他们

是：

(1)初始磁导率 μ_i。

(2)最大磁导率 μ_{max}。

(3)矫顽力 H_c。

(4)剩磁 B_r。

(5)反复磁化或总损耗 p_{Fe}(回线面积)。

对磁化曲线言，必须区分 $B(H)$和 $J(H)$，只有后者才给出饱和极化强度 J_s，但是 B_r 和 J_r 是相同的。

14.6.1.1 各种磁导率的定义

按一般的定义，磁导率 μ_i 和 μ_{max}都与相对磁导率 μ_r 有关：

$$\mu_r=\frac{\mu}{\mu_0}=\frac{1}{\mu_0}\cdot\frac{B}{H},\text{其中},\mu_0=\frac{4\pi}{10^7}\frac{\mathrm{T\cdot m}}{\mathrm{A}}$$

当在交流场下磁化时，幅度磁导率是：

$$\mu_a=\frac{1}{\mu_0}\cdot\frac{\hat{B}}{\hat{H}}$$

除上述磁导率外，还用另外一些磁导率，比如对交流场中的幅度磁导率再外迭加一项直流场时的增量磁导率 μ_Δ，交流场非常低($H\to0$)的极限条件下为可逆磁导率 μ_{rev}。有气隙的磁路中，用剪切磁导率 μ^*[见(14-5)式]。关于其他磁导率及相应定义，可查 IEC publ. 50 (901)(1973)和 ASTM(1990)。

14.6.1.2 复数磁导率，截止频率

在一系列等价电路中，常用复数磁导率 μ 及其分量 μ' 和 μ''来描述磁导率与频率的关系：

$$\mu=\mu'-\mathrm{i}\mu''$$

无论是画出 μ' 和 μ''分量与频率 f 的关系曲线，还是用复数磁导率的所谓轨迹曲线，表现的都是其频率作用(Feldtkeller,1958；图 14-45，图 14-46)。这里的涡流极限频率 f_w 是一种特征参数，高于这一频率时磁场就不再能穿透入样品。按照经典的涡流理论，极限频率 f_w 及穿透深度 d_E 可作如下计算(wolman,1929)：

$$f_w=\frac{4\rho}{\pi\mu_0\mu_i d^2}\tag{14-6}$$

此 d 是叠片厚度，ρ 是比电阻率。

$$d_E=\frac{d}{2}\sqrt{\frac{f}{f_w}}\tag{14-7}$$

当 $f\ll f_w$ 及 $d_E\gg d$ 时具有静态行为，即，在准静态情形下，磁场可以全部穿透试样。对 $f>f_w$及 $d_E<d$ 的动态情形，磁力线将大部分挤到试样表面，就如在导体中的电流移动一样。这时，材料内部对磁化过程几乎没有贡献(趋肤效应)。

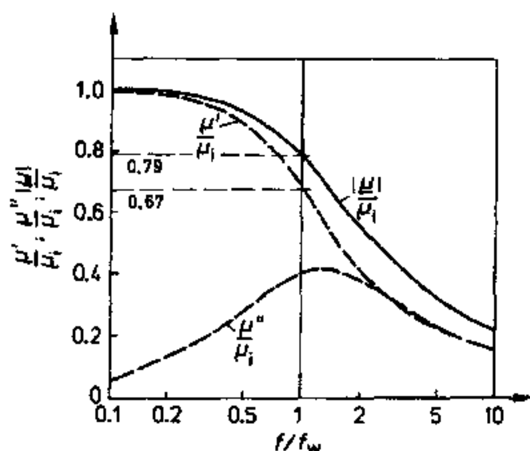


图 14-45　复数磁导率及其分量在规化表式中的频率-时间关系

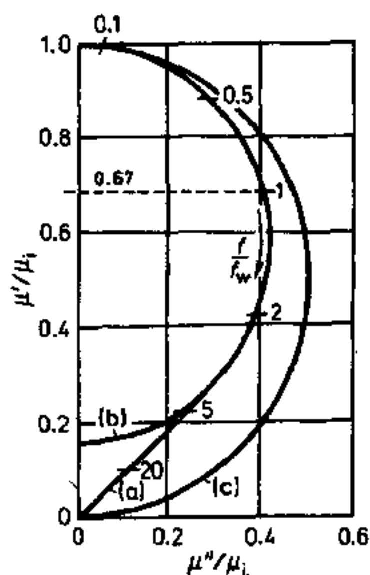


图 14-46　复数磁导率及其分量在规化表式中的轨迹曲线：(a)涡流的理论曲线，(b)和(c)是与(a)接近的两个半圆(Feldtkeller，1958)

• p. 435 •

14.6.1.3　涡流反常因子

(14-6)式是针对均匀的铁磁材料，且是在不计及 Weiss 磁畴和 Bloch 畴壁结构的前提下推导的。因此，没有考虑运动的 Bloch 壁周围引起的局域涡流。涡流的实际影响要更大，测量的极限频率 f'_w 多比(14-6)式算出的值低，这就要引入一个"反常因子"η_w 来作补偿，这个因子与畴结构，特别是与 Bloch 壁厚与迭片厚之比(l/d)有关(Polivanov，1952；Pry 和 Bean，1958；Boll，1960a)。极限频率的修正式则为：

$$f'_w = \frac{1}{\eta_w} \cdot f_w$$

$$\eta_w = g\left(\frac{l}{d}\right) \approx 1.5 \cdot \frac{l}{d} (l \gg d) \tag{14-8}$$

在复数磁导率的轨迹曲线中，这表现为频率尺度上的偏移。另外，在非常薄的迭片中及在非常高的频率下，自旋弛豫就变得明显了。在临界情况下就与铁氧体相类似，只有自旋弛豫的极限频率(Snoek，1948；Rado，1953；Boll，1960b)。

14.6.1.4　总损耗

比反复磁化或总损耗 p_{Fe} 可从磁滞回线的面积来获得。它包括静态磁滞损耗 p_h 及给出弛豫损耗的动态涡流损耗 p_w，其他附加的损耗可略。按经典理论，对正弦电压及某铁芯质量下的比涡流损耗可作如下计算：

$$p_w = \frac{\pi d^2 f^2 B^2}{6\rho\gamma} \tag{14-9}$$

式中 γ 是材料密度。当不是正弦波时就要加入波形因子 F(Grätzer，1971)。测量到的损耗

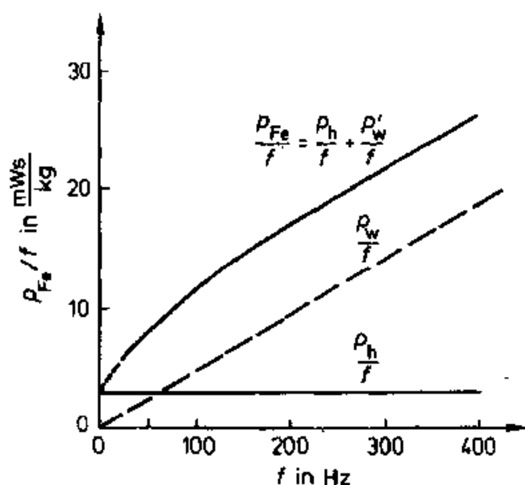


图 14-47 厚 0.3mm 的晶粒取向 3%SiFe，将总损耗分为磁滞损耗和涡流损耗。$\hat{B}=1T$。p_w/f 直线是由(14-9)式计算的

常比计算的高，因为有畴结构的影响(Pry 和 Bean，1958)。和极限频率 f_w 一样，必须要计及反常因子 η_w[参见(14-8)式]。这时可得：

$$p'_w = p_w \cdot \eta_w, \quad \eta_w = g\left(\frac{l}{d}\right) > 1 \tag{14-10}$$

· p. 436 ·

图 14-47 给出 3%SiFe 的损耗并分成不同的部分。近年来作了许多尝试去找出最好的计算损耗的方法，开始有 Steinmetz(1892)，后来有 Bertotti(1988)及其他人。特别是针对晶粒取向的 SiFe 和电工钢的。结果，就可以在一定频率下和外界条件下粗略地估计出损耗来。

14.6.2 磁化条件

14.6.2.1 静态条件

关于磁化条件，一般可分为静态条件和动态条件。所谓静态或准静态磁化，是指磁化进行得特别慢，对特征的磁性曲线和数据都可重复产生，不受涡流和其他与时间有关的因素的影响。这是由磁化速率所决定的，理想情况应接近于零。

动态磁化则如交流磁化或脉冲磁化，这时涡流就有很大的影响。

图 14-48 以一个截面为 10mm×10mm 的块状 50%NiFe 圆环为例，给出分别有不同反复磁化时间的频率对磁滞回线的影响。由图可见，块状铁芯材料必须要在很慢的条件下反复磁化才能避免涡流的影响。其极限频率可由(14-6)式算出，用 $\mu_i=10\ 000$，$p=0.25\Omega mm^2/m$ 和 $d=10mm$，则求得 $f_w=0.25Hz$。图中最长的反复磁化时间为 50s，相应于 $f=0.02Hz$，基本满足 $f<f_w$ 的条件。

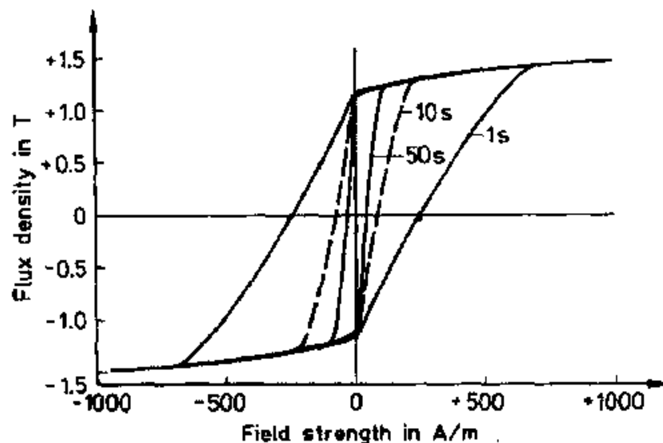


图 14-48 块状 50%NiFe 芯的反复磁化时间对磁滞回线的影响

14.6.2.2 动态条件

涡流的影响可通过减薄带的厚度而降低。比如图 14-49 所示带厚为 15μm 的 77% NiFe 合金铁芯的情形，回线在 5kHz 和 30kHz 下几乎仍很理想，因为在这一厚度下涡流损耗仍很低。

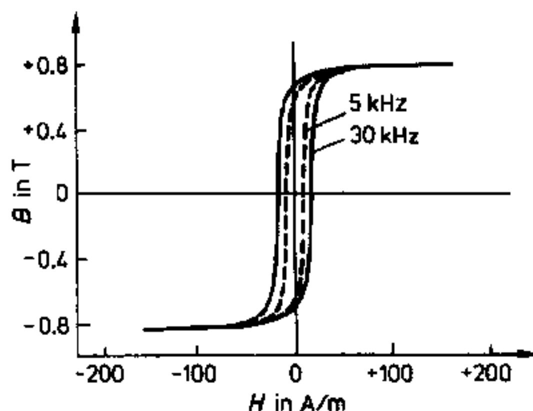


图 14-49 厚度为 0.015mm，77%NiFe 晶体带卷成的铁芯，在 5kHz 和 30kHz 下的磁滞回线

当做动态测量时，我们要区分这种测量是在交流场下还是在脉冲场条件下测的。一般交流场测量是指试样处于正弦电压下，还可区分为是在低激发状态下测量（初始磁导率和最大磁导率）还是在高激发状态下测量（磁滞回线，反复磁化损耗）。另外，还有附加直流场的测量（可逆磁导率，增量磁导率）。

脉冲测量则施加的是矩形电流或电压脉冲，通常是加电压脉冲。

单极性脉冲磁化起着重要作用。这时的铁芯不是从初始磁化曲线原点向饱和值去驱动，而是从剩磁点 B_r 向饱和值附近或激发状态 B_m 驱动。相应场强扫过 ΔH 时磁通密度扫过 ΔB

$$\Delta B = B_m - B_r$$

这时取代幅度磁导率 μ_a 的是脉冲磁导率 μ_p，定义是：

$$\mu_p = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\Delta B}{\Delta H}$$

图 14-50 说明了交流磁化和脉冲磁化的不同。为了简化起见，选的是正弦交流场和具有正弦半波的脉冲场。由此图也可明显看出具有 Z 型和 F 型回线的材料在两种类型磁化条件下的回线差别。

除了图 14-50 所示脉冲磁化下的磁滞回线外，其他与脉冲磁化联系的特征曲线有脉冲磁导率曲线和损耗曲线。这时的参量有脉冲宽度和脉冲重复频率。

Grätzer (1971) 就正弦磁化和非正弦磁化，还有脉冲磁化下的铁芯损耗，分析了其间的关联。这里影响反复磁化的电压或电流的形状因子 F 起着关键作用。将(14-9)式乘上 F^2/F_0^2 而得以引伸，此 $F_0 = 1.11$（这是正弦电压的情况）。

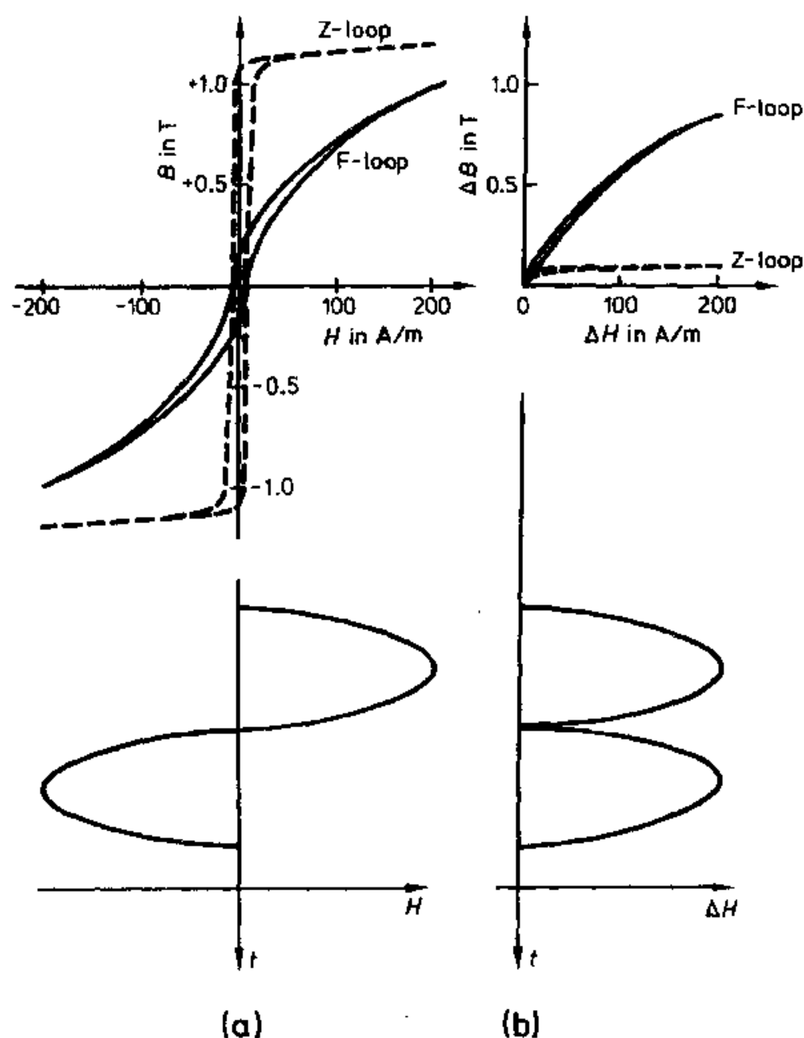


图 14-50 具有 F 型和 Z 型特征的合金的磁滞回线：(a)交流场；(b)脉冲场

• p. 138 •

14.7 典型的材料性能

软磁材料的特征曲线和数据是很多的，与应用有关。我们汇集了第 14.5 节中所列的各类材料的特别典型的特征曲线、数据和表格。要更详细的信息和进一步的技术数据，则可查厂家产品目录或应用手册(Pawlek，1952；Bozorth，1955；Heck，1977；Chin 和 Wernick，1981；Hasegawa，1983；VDEh，1985；Boll，1990)。

14.7.1 纲要性的表格，磁滞回线

表 14-4 和 14-5 列出第 14.5 节讨论的晶态、非晶态和纳米晶合金的典型磁性和某些物理性质的概况。相应于带和相应带卷成最一般厚度的铁芯的值。表 14-4 还包括粉末铁芯材料(螺芯)。关于晶态合金实心材料的值，可见 IEC Publ. 404-8-6(1986)。软铁则可见

表 14-4　软磁晶态材料综观(合金表亦可见 Gibbons,1979)

Main composition besides iron	Typical properties						
	Saturation polarization in T	Curie temperature in ℃	Saturation magnetostriction in 10^{-6}	Coercivity (dc) in A/m	Permeability[a] at H=4mA/cm $\times 10^3$	Density in g/cm^3	Specific electrical resistivity[d] in $\Omega \cdot mm^2/m$
Alloys commercially available							
72 83Ni+Mo,Cu,Cr	0.75—0.95	360—500	≈1	0.3—4	30—250	8.7	0.55—0.6
54—68Ni+Mo	1.25 -1.50	550	25	1· 10	50	8.2—0.6	0.4—0.6
45- 50Ni	1.50—1.60	450—500	25	5—20	8—12	8.2—8.6	0.4—0.5
35 40Ni	1.30 - 1.40	250—300	22 25	20—40	3—9	8.1—8.2	0.55—0.6
ca. 30Ni	0.15—0.65	30—120	10	16—40	—	≈8.15	≈0.8
27 50Co,2V	2.3 2.4	940 970	35 70	40—150	1—1.5	8—8.15	0.15—0.35
3- 3.5Si(GO)[b]	2.05	750	7—9	10	1··2	7.65	0.45
Other special alloys							
6.5Si	1.8	740	≈1	8—20	≈10	7.5	0.8
16Al	0.8—0.9	350	15	2—5	4—8	6.5	1.45
10Si,5Al	1.0	500	≈2	2—4	25	7.0	0.9
Powder core materials[c]					Permeability at B=40 mT		Specific electrical resistivity[d] $\Omega \cdot cm$
80Ni,Mo	0.5 0.85	maximum	depending	10—100	30—250		
50Ni	1.2	continuous	on alloys	200	30··150	4.2—7.2	$>10^6$
3—6% Si,Al	0.8—1.0	serring		50—150			
Fe	1—1.95	temperature ca. 150℃		100 · 1000	5—150	4.0··7.5	0.1—10^6

[a] For alloys with round loop (R); [b] grain oriented (GO) with Goss texture; [c] values depending strongly on kind of powder and powder insulation; [d] $1\Omega \cdot mm^2/m = 10^{-4}\Omega \cdot cm$.

表 14-5 软磁非晶态和纳米晶综观。从商品合金中选了某些 METGLAS(Allied Signal Inc., Morristown/NJ)及 VITROVAC(Vacuumschmelze,GmbH,Hanau,Germany)非晶态合金

	composition	Typical properties						
		Saturation polarization in T	Curie temperature in ℃	Saturation magnetostriction in 10^{-6}	Coercivity (dc) in A/m	Permeability[a] at H=4mA/m $\times 10^3$	Density in g/cm^3	Specific electrical resistivity[b] in $\Omega \cdot mm^2/m$
Amorphous	(1)Fe-based:							
	$Fe_{78}Si_9B_{13}$	1.55	415	27	3	8	7.18	1.37
	$Fe_{67}Co_{18}Si_1B_{14}$	1.80	~550[c]	35	5	1.5	7.56	1.23
	(2)FeNi-based:							
	$Fe_{39}Ni_{39}Mo_2Si_{12}B_8$	0.8	260	+8	2	20	7.4	1.35
	(3)Co-based:							
	$Co_{67}Fe_4Mo_1Si_{17}B_{11}$	0.55	210	<0.2	0.3	100	7.7	1.35
	$Co_{74}Fe_2Mn_4Si_{11}B_9$	1.0	480[c]	<0.2	1.0	2	7.85	1.15
Nanocristalline	$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$	1.25	600	+2	1	100	7.35	1.35

[a] Materials with round (R) or flat loops (F), f=50Hz; [b] $1\Omega \cdot mm^2/m = 10^{-4}\Omega \cdot cm$; [c] Extrapolated values ($T_c > T_x$, T_x: crystallization temperature).

图 14-51，那里还给出了标准等级的矫顽力范围。

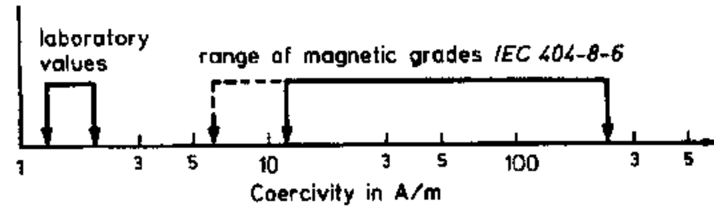


图 14-51 按 IEC 404-8-6 分级的软铁的矫顽力。实验室值为 Mager 和 Hillmann(1960)所得

• p. 439 •
• p. 440 •
• p. 441 •

除了表 14-4 所列 NiFe 合金外，还有许多特殊材料通过一定的掺杂而改进其机械性能，比如可加工性、硬度、耐磨性等(Miyazaki 等，1972；Pfeifer 和 Radeloff，1978)。

图 14-52 和图 14-53 比较了某些晶态和非晶态合金的磁滞回线。这些是具有 F 型和 Z 型回线的某些准静态的回线。

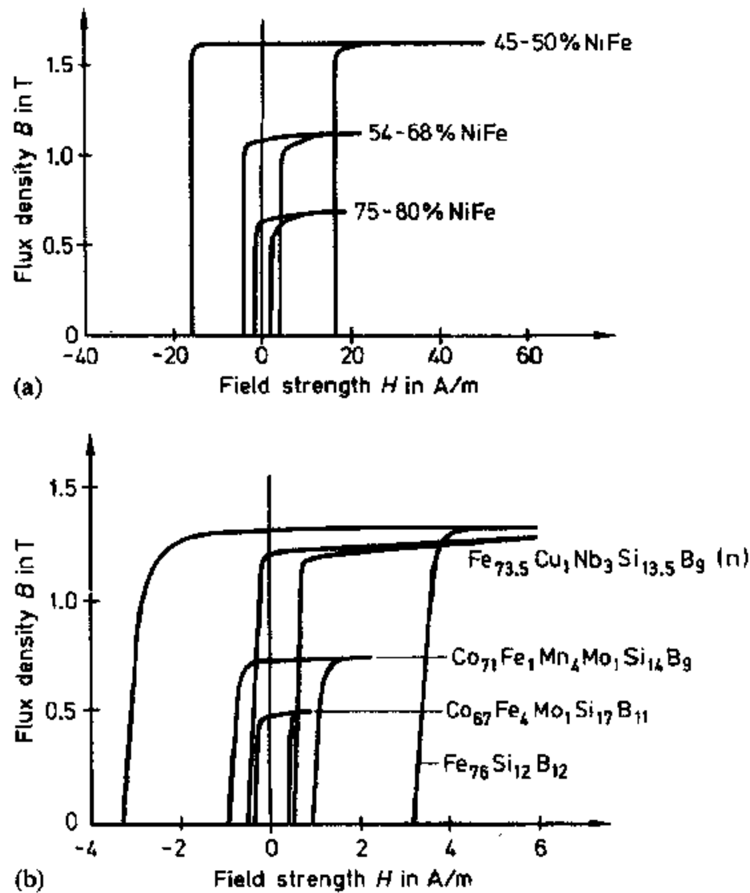


图 14-52 矩形磁滞回线的软磁合金：(a)晶态；(b)非晶态和纳米晶(n)

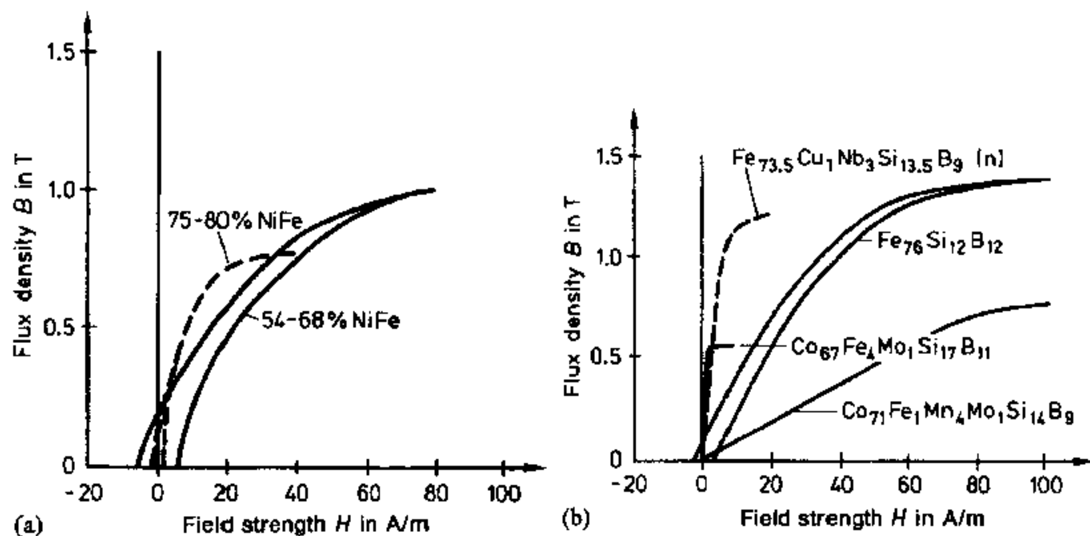


图 14-53　扁磁滞回线的软磁合金：(a)晶态；(b)非晶态和纳米晶(n)

14.7.2　磁化曲线和磁导率曲线

本节给出具有弧形磁滞回线(R)和扁形回线(F)的材料的曲线。图 14-54 至图 14-56 分别为：

(a)图 14-54：50Hz 下的磁化曲线 $\hat{B}(\hat{H})$；

(b)图 14-55：50Hz 下幅度磁导率与场强曲线 $\mu_a(\hat{H})$；

(c)图 14-56：磁导率的频率关系 $\mu'(f)$。作为比较，也包括了两个高磁导率 MnZn 铁氧体值。

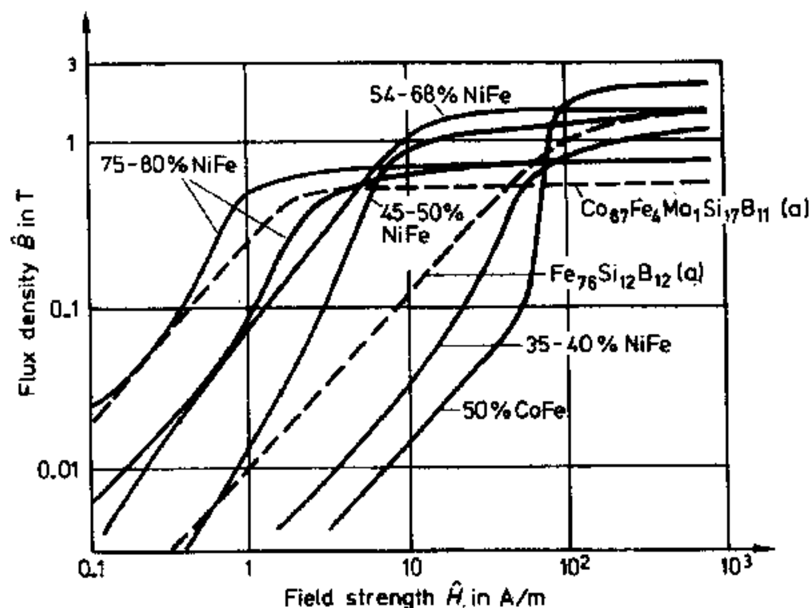


图 14-54　软磁合金的磁通密度与场强的曲线($f=50$Hz)：(a)非晶态合金

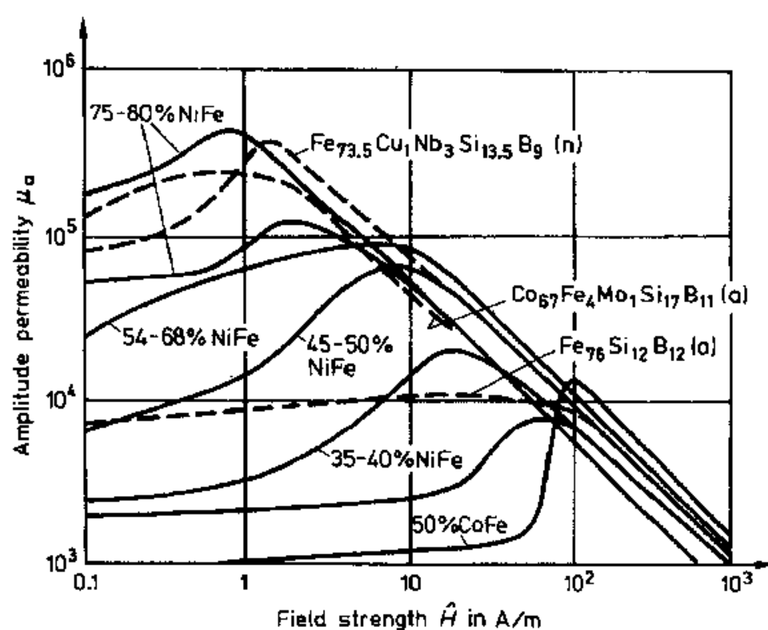


图 14-55　软磁合金的幅度磁导率-场强曲线($f=50$Hz)：(a)非晶态；(n)纳米晶

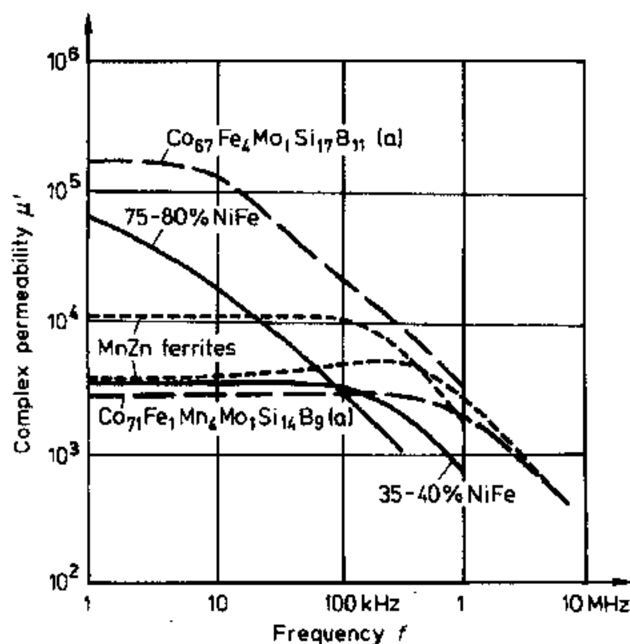


图 14-56　磁性材料复数磁导率 μ' 的频率关系：(a)非晶态。铁氧体值用作比较

这里再一次从大量商品材料中选了一部分典型的合金。请注意在同一类中有不同的等级质量和不同的合金变化。

(d)图 14-57：以磁化率的相对变化 $\mu_4(T)/\mu_4(20℃)$ 绘出的与温度 T 有关的磁导率-温度曲线。画出了一种 Fe 基纳米晶材料、一种晶态材料以及一种 Co 基非晶态合金的关系。玻莫合金的低温行为可见 Pfeifer(1969)。

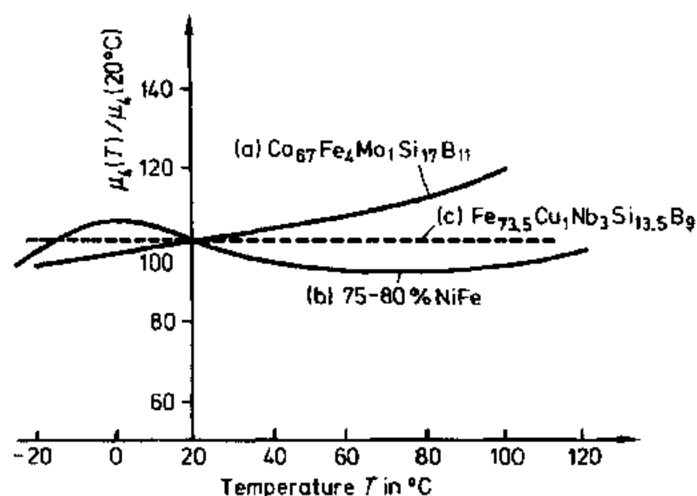


图 14-57　某些合金磁导率 μ_4 随温度 T 的相对变化：(a)非晶态；(b)晶态；(c)纳米晶

• p. 443 •

14.7.3　总损耗和损耗曲线

晶态 SiFe 合金的主要关心点在于 50 或 60Hz 下的总损耗。图 14-30 反映了近十年来的显著改进(第 14.5.2.2 节)。要了解各个类型的分档值和确保值的细节，可见 IEC Publ. 404-8-4(1986)和 IEC Publ. 404-8-7(1988)。表 14-6 是从上述 IEC 出版物中选出的一些值。

• p. 444 •

中频范围主要已被薄带状的晶态 NiFe 和非晶态 Fe 和 Co 合金所覆盖。图 14-58 为这些材料在不同磁通密度(激发场)和不同频率下的损耗曲线。图 14-43 中已给出过金属和氧化物的一般比较。

表 14-6　冷轧硅钢片和带的退火态在 50Hz 时的磁性

[数据取自 IEC 404-8-4(1986)和 IEC 404-8-7, Amendment 1(1988)
总损耗取极大值，磁通密度取极小值]

Grade	Quality	Thickness (mm)	Specific total loss (W/kg) for flux density($\hat{B}$)		Flux density $\hat{B}$(T) at field strength $\hat{H}$	
			1.5T	1.7T	800A/m	2500A/m
Non oriented (NO)	250-35-A5	0.35	2.50	—	—	1.49
	270-50-A5	0.50	2.70	—	—	1.49
	350-65-A5	0.65	3.50	—	—	1.49
Grain-oriented(GO)	080-23-N5	0.23	0.80	—	1.75	—
normal material	089-27-N5	0.27	0.89	1.40	1.75	—
	097-30-N5	0.30	0.97	1.50	1.75	—

Grade	Quality	Thickness (mm)	Specific total loss (W/kg) for flux density($\hat{B}$)		Flux density $\hat{B}$(T) at field strength $\hat{H}$	
			1.5T	1.7T	800A/m	2500A/m
	111-35-N5	0.35	1.11	1.65	1.75	—
Grain-oriented(GO)	120-23-S5	0.23	—	1.20	1.78	—
material with reduced loss	130-27-S5	0.27	—	1.30	1.78	—
	140-30-S5	0.30	—	1.40	1.78	—
	155-35-S5	0.35	—	1.55	1.78	—
For comparison:						
Crystalline	50%NiFe	0.20	0.55	—	1.55	—
Amorphous	Fe-alloys	0.02	0.25	—	1.7	—

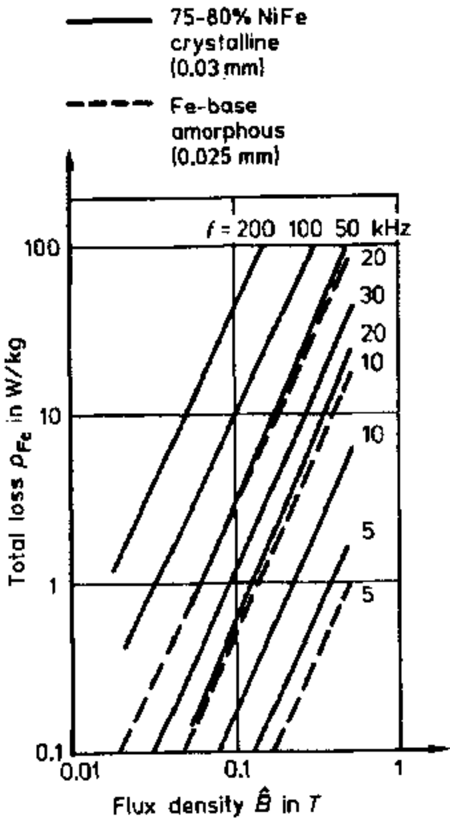


图 14-58 晶态和非晶态合金在中频下的总损耗

14.7.4 脉冲磁化的特性曲线

某些具有F型回线的晶态和非晶态合金的脉冲磁导率曲线$\mu_p(\Delta B)$示于图14-59。图中也给出各合金可应用的磁通密度范围ΔB。通常脉冲宽度和脉冲重复频率是这类图的参量。关于其他特征曲线和数据，可从教科书和产品目录中查到(亦可见Melville，1950;Pfeifer和Boll，1969)。

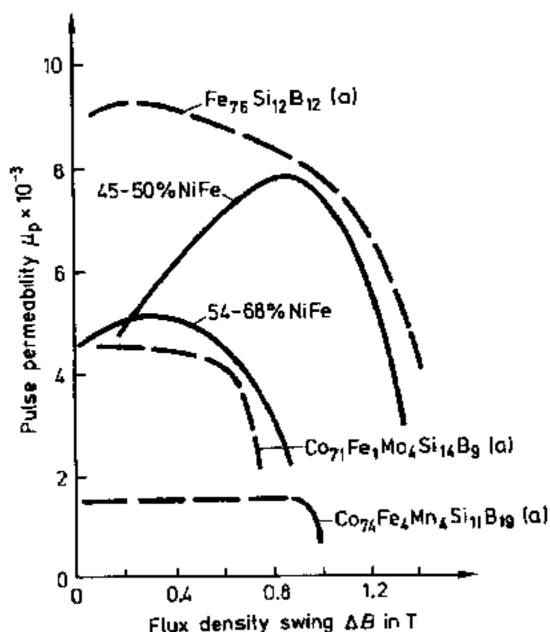


图14-59 具有扁形回线的晶态和非晶态(a)合金的脉冲磁导率和磁通密度变化量的关系

• p. 445 •

• p. 446 •

14.7.5 关于力学性能

原来谈到"磁性软"常常会联想到机械上也软(即"软铁")，但发展出非晶态材料后这一概念得以改观，非晶态合金在磁性上极软但力学上的硬度很高，因为非晶态结构中有相当高含量的类金属，如B，C，P等。

图14-60给出软磁材料的矫顽力H_c和维氏硬度(HV)的分布，可见，在很宽的范围内可以做性能的组合。

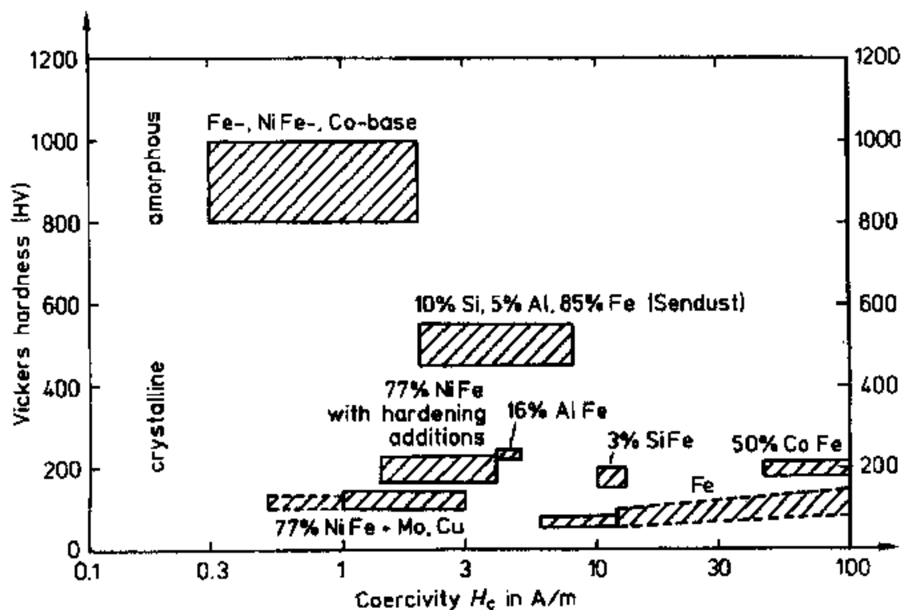


图14-60 晶态和非晶态合金的维氏硬度和矫顽力

14.8 提供形式和应用方式

由于应用面很宽，可提供的形式也很广，表 14-7 只给出概况，表明哪种产品可以从哪些材料和材料类别中制造。表 14-8 给出适合于不同应用，包括技术价值和经济价值意义上的应用材料。我们主要关心的是在电子技术和半导体技术方面有价值的应用。要了解更详细的材料，可查厂家的资料（如可见 Reinboth，1970；Heck，1977；Jacobs，1979；Pfeifer 和 Kunz，1982；Luborsky，1983；Hasegawa，1983；VDEh，1985；Boll，1990）。

表 14-7　可提供的主要形式和合适的材料类别。
符号含意：+可以；(+)在某些情况下可以；−不可以

Form of supply		Crystalline alloys				Amorphous alloys Fe-, NiFe, Co-base	Nano-crystalline alloys Fe base
		Fe	SiFe	NiFe	CoFe		
Semifinished products	solid material as ingots, plates rods etc.	+	+	+	+	−	
	sheets, strips	+	+	−	+	−	+
Heat-treated finished part	strip-wound cores	−	+	+	+	+	+
	strip-wound cut cores	−	+	+	+	(+)	−
	laminations, laminated packages	+	+	+	+	(+)	−
	magnetic shields	(+)	(+)	+	+	+	−
	shaped and solid parts	+	+	+	+	−	−
	pot cores [a]	+	+	+	−		−
Components (including, winding, fixing arrangements or encapsulating)	transformers, chokes	−	+	+	+	+	+
	magnetic sensors	+	+	−	+[c]	+[b]	−
	magnetic actuators[c]	+	+	+	+	−	−

[a] Only as powder cores; [b] special alloys; [c] often composed of soft and hard magnetic parts.

· p. 447 ·

从产量来讲，硅铁合金和硅钢占主要部分，因为它们可用于电力工程装置、马达、用于主频的工业变压器和分配变压器、大阻塞气门等。

NiFe 和 Co 合金是具有世界范围的产品，但在软磁金属总产量中占的份额相对较小。

在美国，Fe 基非晶态金属预计会在分配变压器方面发挥重要作用（Fish 和 Smith，1986）。Co 基合金则主要在中频范围的电子学中有用。对脉冲技术和其他特殊应用时，它们可取代 NiFe 合金而使用（Warlimant，1988；Boll 和 Hilzinger，1987）。另外，它们还可取代铁氧体起作用的范围。

表 14-8　主要的应用和合适的材料。
符号含意：+可以；(+)在实验阶段上可以；—不可以

	Crystalline alloys				Amorphous alloys			Nano-crystalline alloys
	Fe	SiFe	NiFe	CoFe	Fe-	NiFe-	Co-base	Fe-base
Chokes: filter	—	+	—	—	+	—	—	—
protective	—	+	+	—	+	—	+	(+)
RFI suppression	—	—	+	—	—	—	+	+
Ground-fault-interruptors	—	—	+	—	—	—	—	+
Inductors	—	+	+	—	+	—	+	—
Magnetic heads	—	—	+	—	—	—	+	—
Magnetic shieldings	—	+	+	(+)	—	—	+	—
Magnetic switches, pulse compression	—	—	+	—	+	—	+	—
Magnetic valves	+	+	+	(+)	—	—	—	—
Relays	+	+	+	+	—	—	—	—
Systems: actuators	—	+	+	+	—	—	—	—
measuring instrument	—	+	+	—	—	—	—	—
sensors	—	—	+	—	—	+	+	—
parts, yokes etc.	+	+	+	+	—	—	—	—
Transductors: magnetic amplifiers	—	—	+	(+)	—	—	+	—
Transformars: communication	—	—	+	—	—	—	+	—
ISDN interface	—	—	—	—	—	—	+	(+)
distribution	—	+	—	—	+	—	—	—
power inverter	—	—	+	—	—	—	+	(+)
current instrument	—	+	+	—	—	—	—	—
mains	—	+	—	—	+	—	—	—
medium frequency	—	+	+	+	+	—	+	(+)
high frequency	—	—	+	—	+	—	+	(+)
pulse	—	—	+	—	+	—	+	(+)
trigger, firing	—	—	+	—	—	—	+	(+)

14.9 致　　谢

作者非常感谢 R&D Vacuumschmelze GmbH 的 G. Herzer 先生对手稿的有益讨论和很好的建议，还要感谢 C. Radeloff 的大量帮助。

14.10 参考文献

Adler, E., Reppel, G. W., Rodewald, W., Warlimont, H. (1989), *Int. J. Powder Metall. 25/4*, 319–329.

Arnold, H. D., Elmen, G. W. (1923), *J. Franklin Inst. 195*, 110–115.

Assmus, F., Boll, R., Ganz, D., Pfeifer, F. (1957), *Z. Metallk. 48*, 341–343.

ASTM (1990), *Annual Book of ASTM Standards*, Sec. 3. Vol. 03.04. Philadelphia, PA: ASTM.

Bertotti, G. (1988), *IEEE Trans. Magn. 24*, 621–630.

Bölling, F., Hastenrath, M. (1986), *Thyssen Techn. Ber. H. 1*, 49–68.

Boll, R. (1960a), *Z. angew. Phys. 12*, 212–223.

Boll, R. (1960b), *Frequenz 14*, 227–238.

Boll, R. (1990), *Weichmagnetische Werkstoffe, 4th ed.* Berlin, Munich: Siemens AG.

Boll, R., Hilzinger, H. R. (1987), *Elektronik 22*, 99–112.

Boll, R., Overshott, K. J. (Eds.) (1989), in: *Sensors*, Vol. 5: *Magnetic Sensors*. Weinheim, F.R.G.: VCH Publ., pp. 97–152.

Boll, R., Röss, E. (1991), in: *Magnetwerkstoffe und Magnetsysteme, Symp. AG Magnetismus:* Warlimont, H. (Ed). Oberursel, F.R.G.: DGM-Informationsgesellschaft Verlag, pp. 101–114.

Boothby, O. L., Bozorth, R. M. (1947), *J. Appl. Phys. 18*, 173–176.

Bozorth, R. M. (1955), *Ferromagnetism*. Toronto, New York, London: Van Nostrand.

Chikazumi, S., Charap, S. W. (1978), *Physics of Magnetism*. Huntington/New York: Robert E. Krieger.

Chin, G. Y. (1981), in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. ed., Vol. 14: New York: John Wiley and Sons, pp. 686–707.

Chin, G. Y., Wernick, J. H. (1981), in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. ed., Vol. 14: New York: John Wiley and Sons, pp. 646–669.

Cyrot, M. (1982), *Magnetism of Metals and Alloys*. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland.

Dahl, O., Pawlek, F. (1936), *Z. Metallk. 28*, 230–233.

Dahl, O., Pfaffenberger, J. (1936), *Jahrb. Forsch. Inst. AEG 4*, 1–10.

Dijkstra, L. J., Wert, C. (1950), *Phys. Rev. 79*, 979–985.

Dillinger, J. F., Bozorth, R. M. (1935), *Physics 6*, 279–284.

Feldtkeller, R. (1958), *Theorie der Spulen und Übertrager*, 3. Aufl., Stuttgart, F.R.G.: S. Hirzel Verlag.

Feldtkeller, E. (1966), *Proc. Int. Symp. Basic Problems in Thin Film Physics:* Niedermayer, R., Mayer, H. (Eds.). Göttingen, F.R.G.: Vandenhoeck and Ruprecht, pp. 451–460.

Fish, G. E., Smith, C. H. (1986), in: *Proc. Symp. with ASM Materials Week, Lake Buena Vista, FL:* Salsgiver, J. A., Narasimhan, K. S. V. L., Rastogi, P. K., Sheppard, H. R., Maucione, C. M. (Eds.). Cleveland, OH: ASM, pp. 7–20.

Fowler, C. A., Freyer, E. H. (1956), *Phys. Rev. 104*, 552.

Fujimori, H., Kikuchi, M., Obi, Y., Masumoto, T. (1976), *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A 26*, 36–47.

Gibbons, R. C. (Ed.) (1979), *Woldman's Engineering Alloys*. Metals Park, OH: ASTM.

Goss, N. P. (1935), *Trans. Am. Soc. Met. 23*, 515–531.

Graham, C. D. Jr. (1959), in: *Magnetic Properties of Metals and Alloys*. Cleveland, OH: ASM, pp. 288–329.

Grätzer, D. (1971), *Z. angew. Phys. 32*, 241–246.

Hasegawa, R. (Ed.) (1983), *Glassy Metals, Magnetic, Chemical and Structural Properties*. Boca Raton, FL: CRC Press Inc.

Heck, C. (1977), *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. New York: North-Holland.

Heisenberg, W. (1928), *Z. angew. Phys. 49*, 619–636.

Herzer, G. (1990), *IEEE Trans. Magn. 26*, 1397–1402.

Herzer, G. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 112*, 258–262.

Herzer, G., Hilzinger, H. R. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 62*, 143–151.

Herzer, G., Hilzinger, H. R. (1989), *Physica Scripta 39*, 639–641.

Hilzinger, H. R., Mager, A., Warlimont, H. (1978), *J. Magn. Magn. Mater. 9*, 191–199.

Hilzinger, H. R. (1980), *NTG-Fachberichte 76*, 283–305.

Hilzinger, H. R. (1981), *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Sendai, Jpn., pp. 791–794.

Hinz, G. (1987), *Ferritkerne und induktive Bauelemente für die Leistungselektronik, ZVEI Sympos., März 1987*, pp. 112–123.

IEC Publ. 50 (901) (1973), *Advance Edition of International Electrotechnical Vocabulary*. Geneva: Bureau Central de la CEI.

IEC Publ. 404-1 (1979), *Magnetic Materials*, Part 1: *Classification*. Geneva: Bureau Central de la CEI.

IEC Publ. 404-8-4 (1986), *Magnetic Materials*, Part 8: *Specifications for Individual Materials*. Geneva: Bureau Central de la CEI, Sec. 4.

IEC Publ. 404-8-6 (1986), *Magnetic Materials*, Part 8: *Specifications for Individual Materials*. Geneva: Bureau Central de la CEI, Sec. 6.

IEC Publ. 404-8-7 (1988), *Magnetic Materials*, Part 8: *Specifications for Individual Materials*. Geneva: Bureau Central de la CEI.

Jacobs, L. S. (1979), *General Electric, Paper 79, CRD 187*, pp. 1–17.

Jellinghaus, W. (1952), *Magnetische Messungen an Ferromagnetischen Stoffen*. Berlin: de Gruyter.

Kampczyk, W., Röss, E. (1978), *Ferritkerne*. Berlin Munich: Siemens AG.

Kersten, M. (1944), *Grundlagen einer Theorie der Hysterese und der Koerzitivkraft*. Leipzig: S. Hirzel Verlag.

Klar, E. (Ed.) (1984), *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.

7: *Powder Metallurgy*. Metal Park, OH: Am. Soc. Met.
Kneller, E. (1962), *Ferromagnetismus*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag.
Krusch, K. (1987), *Siemens Forsch. u. Entw.-Ber. 16*, 152–158.
Kühlewein, H. (1931), *Wiss. Veröff. Siemens Konzern 10*, 72–88.
Lamparter, P., Steeb, S. (1992), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 1: *Structure of Solids:* Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Eds.). Weinheim: F.R.G.: VCH Publ., Chap. 4, in press.
Levy, R. A., Hasegawa, R. (Eds.) (1977), *Amorphous Magnetism II*. New York: Plenum Press.
Livingston, J. D.; Morris, W. G. (1981), *IEEE Trans. Magn. 17*, 1224–1226.
Luborsky, F. E. (1983), *Amorphous Metallic Alloys*. London: Butterworth.
Mager, A. (1952), *Ann. Phys. 6.F. 11*, 15.
Mager, A., Hillmann, H. (1960), *Naturwiss. 47*, 537.
Masumoto, H. (1936), *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (Honda)*, 388–402.
Mee, C. D. (1987), *Magnetic Recording*. New York: McGraw-Hill.
Meinke, H., Gundlach, E. W. (Ed.) (1968), *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, Chap. 2.
Melville, W. S. (1950), *Proc. IEE (London) 97 B*, 165–198.
Miyazaki, T., Sawada, R., Ishijima, Y. (1972), *IEEE Trans. MAG-8*, 501–502.
Moorjani, K., Coey, J. M. D. (1984), *Magnetic Glasses*, Vol. 6. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, Chap. VIII.
Narasimhan, M. C. (1980), U.S. Patent 4221257.
Néel, L. (1953), *C.R. 237*, 1613–1616.
Néel, L. (1955), *C.R. 241*, 533–537.
O'Handley, R. C. (1977), in: *Amorphous Magnetism II:* Levy, R. A., Hasegawa, R. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 379–392.
Ohmori, K., Arai, K. I., Tsuya, N. (1980), *Appl. Phys. 22*, 1–4.
Ollendorff, F. (1931), *Arch. f. El. 25*, 436–447.
Pawlek, F. (1952), *Magnetische Werkstoffe*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag.
Pfeifer, F. (1966), *Z. Metallk. 57*, 240–244.
Pfeifer, F. (1969), *Z. angew. Phys. 28*, 20–24.
Pfeifer, F. (1970), in: *Nickel und Nickellegierungen:* Volk, K. E. (Ed.). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, pp. 73–100.
Pfeifer, F., Boll, R. (1969), *IEEE Trans. Magnetics MAG-5*, 365–370.
Pfeifer, F., Kunz, W. (1982), *IEEE Trans. Magn. MAG-18*, 1406–1411.
Pfeifer, F., Radeloff, C. (1978), *J. Magn. Magn. Mater. 9*, 218–221.
Pfeifer, F., Radeloff, C. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 19*, 190–207.
Polivanov, M. (1952), *Izvestia Akademii Nauk, Seria Fiziki 16*, 449–464.
Pry, R. H., Bean, C. P. (1958), *J.A.P. 29*, 532–533.
Radeloff, C. (1977), in: *Werkstoffkunde der gebräuchlichen Stähle*, Teil 2. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, pp. 296–312.
Rado, G. T. (1953), *Rev. Mod. Phys. 25*, 81–89.
Rassmann, R., Wich, H. (1959), *Berichte der AG Magnetismus*. Düsseldorf: Verlag Stahl und Eisen, pp. 181–189.
Reinboth, H. (1970), *Technologie und Anwendung weichmagnetischer Werkstoffe*, 3. Aufl. Berlin: VEB-Verlag Technik.
Snoek, J. L. (1948), *Physica 14*, 207–217.
Steinmetz, C. P. (1892), *Trans. Am. Inst. Elec. Engrs. 9*, 3–51.
Suryanarayana, C. (1991), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 15: *Processing of Metals and Alloys:* Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Eds.). Weinheim, F.R.G.: VCH Publ., Chap. 2.
Tanaka, Y., Hiura, A., Ninomiya, H., Tsuru, K., Kobayashi, H., Masuda, S. (1990), *NKK Technical Review 60*, 9–15.
Tsuya, N., Arai, K. I., Ohmori, K., Shimanaka, H., Kan, T. (1980), *IEEE Trans. Magn. MAG-16*, 728–733.
Vacuumschmelze AG (1963), *40 Jahre Vacuumschmelze AG 1923–1963*. Berlin: Druckhaus Tempelhof.
VDEh, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Ed.) (1985), *Werkstoffkunde Stahl*, Vol. 2. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, Chap. D20.
VDEh, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Ed.) (1989), *Stahlfibel*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen.
Warlimont, H. (1988), *Mat. Sci. and Eng. 99*, 1–10.
Williams, H. J., Bozorth, R. M., Shockley, W. (1949), *Phys. Rev. 75*, 155–178.
Wohlfarth, E. P. (Ed.) (1980), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1–2. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland.
Wohlfarth, E. P. (Ed.) (1982), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland.
Wolman, W. (1929), *Z. techn. Phys. 10*, 227–238.
Yagi, M., Sawa, T. (1990), *IEEE Trans. Magn. 25*, 1409–1411.
Yamaguchi, M., Murakami, K. (1987), *IEEE TJMJ-2*, 309–311.
Yamamoto, T. (1980), *The Developments of Sendust and Other Ferromagnetic Alloys*. Chiba, Jpn.: Komiyana Printing Co.
Yoshizawa, S., Oguma, S., Yamauchi, K. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 6044–6046.

一般阅读资料

Assmus, F. (1977), *Proc. 3rd Int. Conf. Soft Magn. Materials*, Part 1. Bratislava, CSSR, pp. 83–91.
Berkowitz, A. E., Kneller, E. (Eds.) (1969), *Magnetism and Metallurgy*, Vol. 1 and 2. New York, London: Academic Press.
Buschow, K. H. J., Wohlfarth, E. P. (Eds.) (1990),

Ferromagnetic Materials, Vol. 5. Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: North-Holland.

Buschow, K. H. J. (Ed.) (1991), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6. Amsterdam, London, New York, Tokyo: North-Holland.

Chen, C. W. (1977), in: *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Vol. XV: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam, New York:, Oxford: North-Holland.

Egami, T. (1984), *Rep. Prog. Phys. 47*, 1601–1725.

Haasen, P., Jaffee, R. I. (Eds.) (1986), *Acta Scripta Metallurgica*, Series 3: *Amorphous Metals and Semiconductors*. Oxford: Pergamon Press.

Mager, A. (1966), *Z. „Nickel-Berichte" 24*, 65–78. Düsseldorf: Int. Nickel Deutschland GmbH.

15 永磁材料

K. H. J. Buschow
Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands
(张绍英 张宏伟 译 张绍英 校)

目 录

符号与缩语表

a	晶格常数
A_n^m	晶场参数
B	磁通量密度
B_r	剩磁
B_s	饱和磁感应强度
c	晶格常数;光速
C	居里常数
e	电子电荷
E_A	各向异性能
E_F	费米能
$f(\theta)$	颗粒取向的分布函数
F_R	R 次晶格的自由能
g	Landé 因子
$\boldsymbol{H}$	磁场
${}_{J}H_c$	内禀矫顽力
ΔH_f	生成焓
$\mathscr{H}$	哈密顿量
J	总角动量
J_{CoR}	次晶格间的耦合常数
k_B	玻尔兹曼常量
K_i	各向异性常数
L	轨道角动量
m	电子质量;次晶格磁矩
m_A, m_B	A 或 B 次晶格原子的 J 的 z 分量
M	磁化强度
$\Delta n_d, \Delta n_p$	d(p)电子云的非球对称参数
N	单位体积的磁性原子数目
$N(E_F)$	电子态密度
$N_{/\!/}, N_\perp$	等效退磁因子
N_{AA}, N_{AB}	分子场常数
O_n^m	Stevens 算符
$p[N_2]$	平衡氮气压力
q	能带填充参数

Q_{4f}　4f 的四极矩
r　半径
R　气体常量
ΔS_f　反应熵
S_i, S_j　自旋
T　温度
t　时间
T_C　居里温度
T_N　Néel 温度
v　有效激活体积
V_{zz}　电场梯度
Y_n^m　球谐函数
z　方向；近邻数目
Z_R　配分函数

α　粉末取向度参数
α, β　形状因子
Γ　Grüneisen 常数
θ, Θ　极角
θ_p　顺磁居里温度
μ　磁矩
μ_B　玻尔磁矩
$\rho(r)$　电荷密度
σ_s　比饱和磁化强度
φ, Φ　极角

ASW　增强球面波
b. c. c.　体心立方
CEF　晶体电场
CF　晶场
DG　取向晶粒
f. c. c.　面心立方
f. c. t.　面心四方
FOMP　一级磁场诱导相变
h. c. p.　密堆六方
HD　氢脆
HDD　氢脆解吸
M　金属
NMR　核磁共振
R　稀土元素
SPD　奇点检测
WS　维格纳-赛兹(Wigner-Seitz)

• p. 454 •

15.1 引　　言

磁学“Magnetism”一词的产生源于古希腊的“Magnesia”——一个希腊小亚细亚地区的城镇，在那里“manget”意味着来自“Magnesia”的石头。这种石头是磁铁矿(Fe_3O_4)，并发现小铁块与它接触便被磁化了。金属磁体则是威廉吉尔伯特于1600年首次发现并用在指南针上。

磁性材料的广泛利用较晚，如在18世纪人们才发现用多块小磁铁组成的大磁铁有很大的吸引力。直到1820年奥斯特发现电流可以产生磁场，磁学才在真正意义上发展起来。Sturgeon利用这一原理于1825年第一个制造出了电磁铁。

许多著名的科学家如高斯、麦克斯韦和法拉第等从理论的角度解释了磁学现象，而20世纪众多的物理学家则在材料的准确描述和现代技术磁化方面做出了贡献。居里和外斯成功地给出了唯象自发磁化理论和它的温度关系。在为什么磁性材料能够被磁化和为什么它的净磁矩为零的问题上，外斯提出的磁畴概念给出了很好的解释。Bloch，Landau和Néel等人则详细研究了畴壁的特性。

磁性材料已在电力和电子设备中广泛应用，成为现代工业中不可缺少的一员。如，一个家庭平均拥有50多个与磁性材料有关的设备，这其中至少有10个是用在普通的家庭轿车上。磁性材料也广泛地应用在制造和医疗设备上。永磁材料在静态磁场下的储能设备应用上也必不可少，主要体现在：电能和机械能的转换；对软磁物体的吸引等。磁性材料在信息产业方面的应用也正不断地扩大。

这一章将给出现代磁性材料的研究和应用。尽管磁性材料既具有内在的本质特性又具有晶体化学、冶金学和固体物理相融合的特性，但本章的重点将放在典型的磁性材料应用所依赖的固体磁学基础上，并从中了解主要的特性。

我们将会发现，如不对某些磁学的基本问题进行探讨，就不能很好地开发磁性材料。在下一节将回顾如下内容：磁有序类型；分子场理论衍生的双次晶格模型；晶场理论。晶场理论是了解现代永磁材料磁晶各向异性起因所必需的。这些理论和模型将用来处理强各向异性的永磁材料问题。更详细的讨论请参见3A卷第5章。随后介绍不同的磁性材料、它们的特性以及相应的应用。

• p. 455 •

15.2　永磁材料的基本模型

15.2.1　磁性材料的类型和定义

本章所讲的不同类型磁性材料及其定义如下。详细的描述见3A卷第2章。

图15-1给出了最常见的几种磁性行为。第一种类型是常见于金属中的泡利顺磁，它是传导电子的自旋磁矩趋向与外磁场平行的结果。根据Fermi-Dirac分布可以计算出这种感生的自旋磁矩。感生的自旋磁矩和相对应的磁化率χ_0与温度无关而正比于Fermi面处

的电子态密度 $N(E_F)$，即 $\chi_0=2\mu_B^2N(E_F)$。

· p. 456 ·

抗磁源于离子壳层占据电子在磁场下的拉莫尔进动，这样每个原子产生了感生抗磁矩。不同离子的抗磁贡献可由公式 $\chi_{ion}=-[Ne^2/(6mc^2)]\sum_i r_i^2$ 计算出来（求和遍及所有轨道电子半径的平方）。在金属中则存在分立的抗磁贡献，它可表示成：

$$\chi_{D,Pauli}=-1/3\chi_{Pauli}$$

抗磁和泡利顺磁材料的磁化率小于本身具有磁矩材料的磁化率。

本身具有磁矩的理想顺磁是磁学中最简单的一类。在理想顺磁材料中磁矩间无相互作用，并且每个磁矩所处的环境是各向同性的。即使在低温下理想顺磁材料也无自发磁化。如图 15-1(b)所示，理想顺磁可以用磁化率与温度成反比关系来描述（$\chi=C/T$，即居里定律，C 是居里常数）。

对于磁矩间有交换作用的固体，理想顺磁的上述定律是不成立的。事实上，居里定律是居里-外斯定律的一个特例，即 $\chi=C/(T-\theta_p)$，这里 θ_p 是反映磁矩间平均交换耦合作用的常数。因此，这种居里-外斯行为反映的是由热扰动能所决定的磁有序性的变化。当热扰动能足够低的时候，即当 $T=T_{ord}$ 为温度分界，温度低于 T_{ord} 时，材料便表现出不同的磁有序状态。如果是铁磁或亚铁磁状态，T_{ord} 就是居里温度(T_c)；如果是反铁磁，则称做 Néel 温度(T_N)。

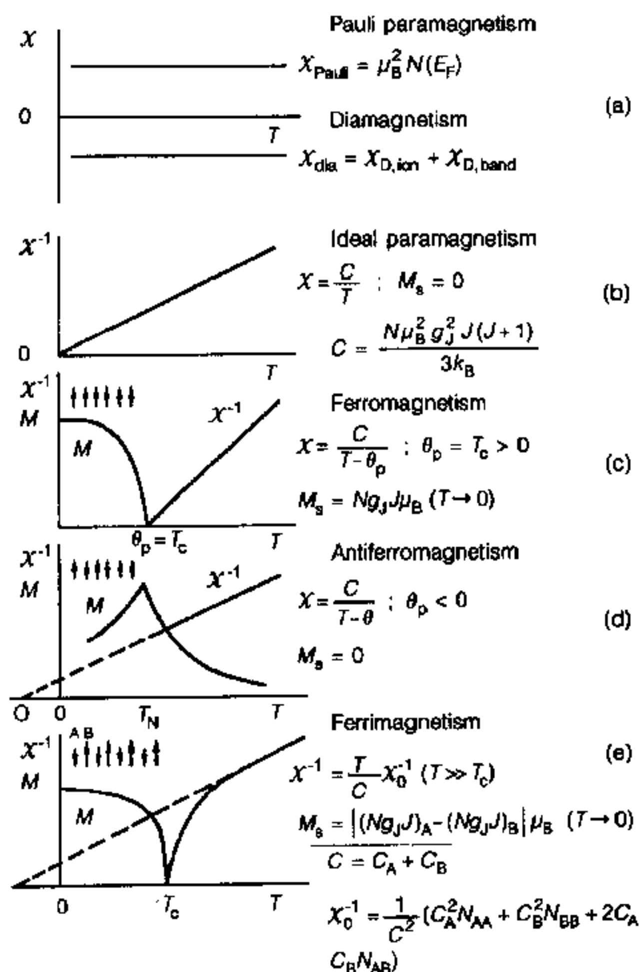


图 15-1　最常见的几种材料的磁性行为

铁磁是晶体内的全部磁矩平行排列的一种磁有序。理想铁磁体内的所有磁矩都大小相等，并且在 0K 下的自发磁化可以表示成 $M_s(T=0K)=Ng_JJ\mu_B$，其中 N 为单位体积内的磁性原子数，J 为原子的总角动量量子数，g_J 为 Landé g 因子。随着温度的上升，J_z（磁化方向 z 轴分量）的热平均值最终变为零，即 $M_s(T>T_c)=0$。

反铁磁是由于交换耦合作用使材料内的相邻原子磁矩彼此反平行排列的一种磁有序。理想状态下，反铁磁可以看做是由磁性离子占据了晶格中两种特定晶位上形成的两个铁磁亚点阵所组成，只是两个铁磁亚点阵的磁矩大小相等、方向相反。反铁磁的自发磁化强度为零。

· p. 457 ·

亚铁磁是与上述两种磁有序不同的一种磁有序。磁性离子（A 和

B)占据不同的晶位，两个亚点阵上的磁性离子不再等同，但每个亚点阵内的磁矩呈铁磁状态，A 和 B 的磁矩反平行排列。由于单胞内 A 和 B 原子数目不等，或 A 和 B 的磁矩值不等，在温度低于 T_c 时，自发磁化磁矩非零。在 0K 下，$M_s = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B|\mu_B$。

习惯上，两个自旋 S_i 和 S_j 间交换作用的哈密顿量表示为：

$$\mathscr{H}_{ex} = -2J_{ij}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{15-1}$$

这里 J_{ij}是交换耦合常数，它既可代表相同点阵原子间的(J_{AA})，也可代表不同点阵原子间的(J_{AB})。上述三种磁有序可以概括表示如下：

铁磁　　$J_{AA} > 0$

反铁磁　　$J_{AB} < 0; J_{AA} = J_{BB}$

亚铁磁　　$J_{AB} < 0; J_{AA} \neq J_{BB}$

一般来讲，J_{AA}和 J_{BB}是正的，但不是必要的。例如，在亚铁磁的 Gd-Co 化合物中 $J_{Gd\text{-}Co} < 0$，$J_{Co\text{-}Co} > 0$，$J_{Gd\text{-}Gd} < 0$，并且相互作用强度依次为：$|J_{Co\text{-}Co}| > |J_{Gd\text{-}Co}| > |J_{Gd\text{-}Gd}|$。

15.2.2　亚铁磁的分子场理论：双次晶格模型

随后我们将会看出，大多数重要的磁性材料是亚铁磁材料。因此，我们将着重讨论这种材料的磁耦合。

对于由两类分别占据不同亚点阵的磁性原子 A 和 B 组成的铁磁化合物，A 和 B 原子的总角动量表示为 $\boldsymbol{J}_A$和 $\boldsymbol{J}_B$(z 分量为 m_A 和 m_B)，相应的 g 因子为 g_A和 g_B。每个原子的磁矩为：

$$\boldsymbol{\mu}_A = -g_A\mu_B\langle \boldsymbol{J}_A\rangle \text{ 和 } \boldsymbol{\mu}_B = -g_B\mu_B\langle \boldsymbol{J}_B\rangle \tag{15-2}$$

A 和 B 类原子的磁化强度便分别可以表示为 $\boldsymbol{M}_A = N_A\boldsymbol{\mu}_A$ 和 $\boldsymbol{M}_B = N_B\boldsymbol{\mu}_B$。

根据式(15-1)所描述的不同磁性原子间的交换耦合作用，在仅考虑最近邻近似下，自旋 $\boldsymbol{S}_A$ 的交换作用可以由作用在 $\boldsymbol{J}_A$上的分子场 $\boldsymbol{H}_A$ 表示成：

$$\mathscr{H}_A = -2J_{AA}Z_{AA}\boldsymbol{S}_A\langle \boldsymbol{S}_A\rangle - 2J_{AB}Z_{AB}\boldsymbol{S}_A\langle \boldsymbol{S}_B\rangle = g_A\mu_B\boldsymbol{H}_A\boldsymbol{J}_A \tag{15-3}$$

自旋 $\boldsymbol{S}_B$ 的亦可仿上式用 $\boldsymbol{H}_B$ 得到。式(15-2)和(15-3)中的 $J_{AA}(J_{BB})$和 J_{AB}分别表示亚点阵内部和亚点阵间的相互作用。相同近邻原子数和不同近邻原子数分别由 $Z_{AA}(Z_{BB})$和 Z_{AB}来表示。根据$\langle \boldsymbol{S}_{A,B}\rangle = (g_{A,B} - 1)\langle \boldsymbol{J}_{A,B}\rangle$，由式(15-3)可得出 $\boldsymbol{H}_A$的表达式：

$$\boldsymbol{H}_A = -\frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A - 1)^2}{g_A\mu_B}\langle \boldsymbol{J}_A\rangle - \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B - 1)(g_A - 1)}{g_A\mu_B}\langle \boldsymbol{J}_B\rangle \tag{15-4}$$

• p. 458 •

或由式(15-2)可得：

$$\boldsymbol{H}_A = \frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A - 1)^2}{N_A g_A^2\mu_B^2}\boldsymbol{M}_A + \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B - 1)(g_A - 1)}{N_B g_A g_B\mu_B^2}\boldsymbol{M}_B \tag{15-5}$$

$$H_A = N_{AA}M_A + N_{AB}M_B \tag{15-6}$$

这里亚点阵内部和亚点阵间的分子场系数 N_{AA}和 N_{AB}定义如下：

$$N_{AA} = \frac{2J_{AA}Z_{AA}(g_A - 1)^2}{N_A g_A^2\mu_B^2} \tag{15-7}$$

$$N_{AB} = \frac{2J_{AB}Z_{AB}(g_B - 1)(g_A - 1)}{N_B g_A g_B\mu_B^2} \tag{15-8}$$

同理可得 N_{BB}和 N_{BA}的表示式。进入顺磁状态后，在磁场 $\boldsymbol{H}$ 下两个次晶格磁矩表示为：

$$\boldsymbol{M}_{A} = \chi_{A}(\boldsymbol{H} + N_{AA}\boldsymbol{M}_{A} + N_{AB}\boldsymbol{M}_{B}) \tag{15-9}$$

$$\boldsymbol{M}_{B} = \chi_{B}(\boldsymbol{H} + N_{BB}\boldsymbol{M}_{B} + N_{BA}\boldsymbol{M}_{A}) \tag{15-10}$$

这里，

$$\chi_{A} = C_{A}/T;C_{A} = N_{A}g_{A}^{2}\mu_{B}^{2}J_{A}(J_{A}+1)/3k_{B} \tag{15-11}$$

χ_B 和 C_B 同理可得。

式(15-9)和(15-10)在磁场 $\boldsymbol{H}$ 为零的情况下 $\boldsymbol{M}_A$ 和 $\boldsymbol{M}_B$ 存在非零解的条件是下式为零。即，

$$\begin{vmatrix} \left(\dfrac{C_{A}N_{AA}}{T} - 1\right) & \dfrac{C_{A}N_{AB}}{T} \\ \dfrac{C_{B}N_{BA}}{T} & \left(\dfrac{C_{B}N_{BB}}{T} - 1\right) \end{vmatrix} = 0 \tag{15-12}$$

这样，可以求出对应的温度 T_c 为：

$$T_{c} = 1/2(C_{A}N_{AA} + C_{B}N_{BB}) + 1/2[(C_{A}N_{AA} - C_{B}N_{BB})^{2} + 4C_{A}C_{B}N_{AB}N_{BA}]^{1/2} \tag{15-13}$$

这里 C 和 N 的值由式(15-7)，(15-8)和(15-11)得到，而 Z_{AA}，Z_{BB}，Z_{AB}和 Z_{BA}对于给定的晶体结构可以计算出来。Brommer(1991)认为如果 $J_{AB}=J_{BA}$，那就一定意味着

$$N_{A}Z_{AB} = N_{B}Z_{BA} \tag{15-14}$$

我们知道，大多数情况下 g 和 J 决定于磁性原子自身。这样，式(15-13)就揭示了磁有序温度与磁耦合常数 J_{AA}，J_{AB}和 J_{BB}之间的关系。

为了获得在磁有序温度内总的磁化强度和次晶格磁化强度，我们假设 A 和 B 次晶格的磁矩反平行排列。在随后详尽的讨论中可以看出，这意味着 N_{AB}仅是一个非零的分子场系数或者是 N_{AB}大于 N_{AA}(或 N_{BB})。

次晶格的磁矩如下式

$$M_{A}(T) = M_{A}(0)B_{J,A}(x_{A}) \text{ 和 } M_{B}(T) = M_{B}(0)B_{J,B}(x_{B}) \tag{15-15}$$

$B(x)$是众所周知的 Brillouin 函数，而

$$M_{A}(0) = N_{A}\mu_{B}g_{A}J_{A} \text{ 和 } M_{B}(0) = N_{A}\mu_{B}g_{B}J_{B} \tag{15-16}$$

和

$$\chi_{A} = g_{A}J_{A}\mu_{B}(N_{AA}M_{A} + N_{AB}M_{B})/k_{B}T \tag{15-17}$$

$$\chi_{B} = g_{B}J_{B}\mu_{B}(N_{BB}M_{B} + N_{BA}M_{A})/k_{B}T \tag{15-18}$$

• p. 459 •

由于我们仅关心 $M_s(T)$，所以式(15-17)和(15-18)中假定了外磁场 H 为零。$M_s(T)$的温度关系可以由下式得到

$$M_{s}(T) = |M_{A}(T) - M_{B}(T)| \tag{15-19}$$

图 15-2 和 15-3 给出了典型样品的磁化强度与温度的关系。图 15-2 反映的是一种 A 次晶格内(A=Er)铁磁性相互作用较弱而 B 次晶格内(B=Fe)铁磁性相互作用很强的化合物情况。由于次晶格间的耦合较强，A 次晶格磁矩所受的等效分子场比 B 次晶格的大。请注意，自发磁化强度的符号发生了改变。尽管实际测量的是 $|M_A(T)-M_B(T)|$值，在 $M_s(T)$曲线上还是观察到了极小值。这个磁化强度为零的温度 T_{comp}通常被叫做补偿点或

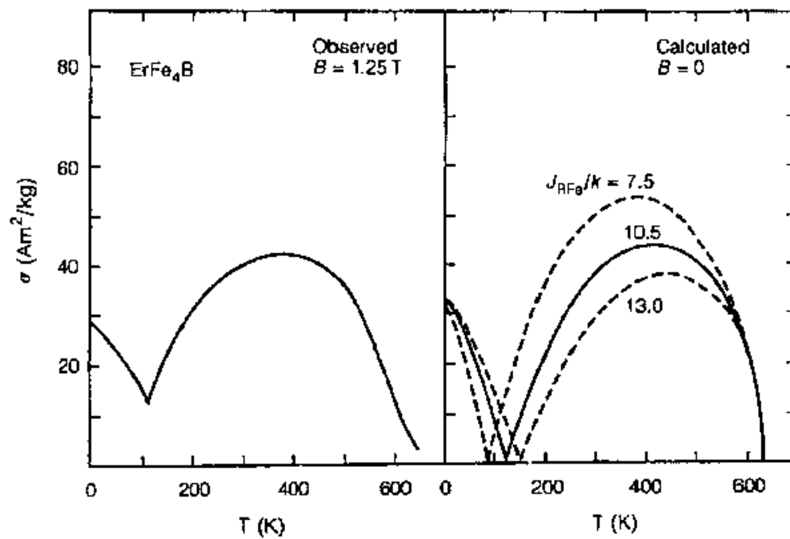


图 15-2 左图：$ErFe_4B$ 的磁化强度与温度的关系(测量场为 1.25T)；
右图：用分子场模型计算的 $ErFe_4B$ 磁化强度与温度的关系，引自 Buschow 等(1990)

补偿温度。

• p. 160 •

另一类典型样品是 $Ho_2Fe_{14-x}Mn_xC$。在低 Mn 含量的情况下，3d 次晶格的磁矩是化合物磁矩的重要提供者。由于 Mn 原子起到了降低 3d 次晶格磁矩的作用，当在 4.2K 下 $x=2$ 时，3d 次晶格的磁矩在数值上与 Ho 次晶格的磁矩相等。更高 Mn 含量时，随着 Mn 含量的增加，$\sigma(T)$ 曲线上的补偿温度向高温移动，直到补偿温度与居里温度重合(见图 15-3)。

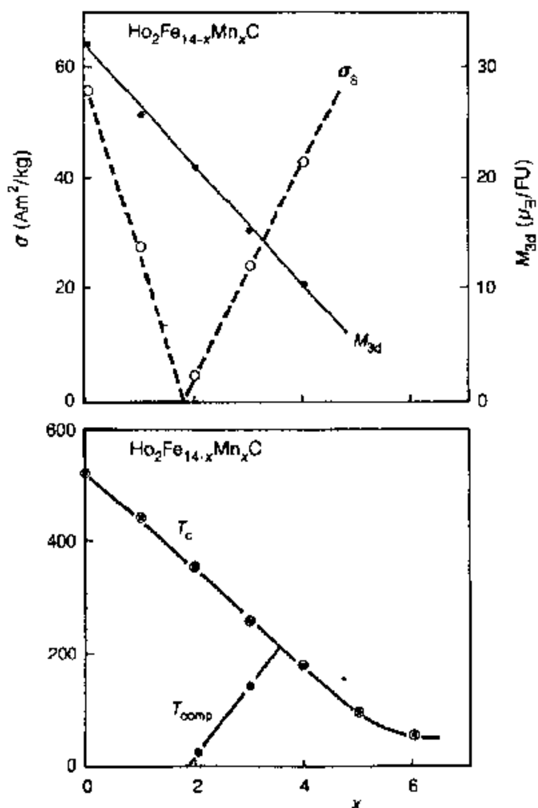


图 15-3 $Ho_2Fe_{14-x}Mn_xC$ 的居里温度和补偿温度与成分的关系(下图)；4.2K 下 $Ho_2Fe_{14-x}Mn_xC$ 的饱和磁化强度 σ_s 和 3d 次晶格磁矩 M_{3d} 与成分的关系(上图)。引自 Verhoef 等(1990)

15.2.3 磁各向异性

目前有关永磁材料的各类文献中，描述各种磁性量的单位很不统一。在此有必要列出几种常用的单位，表 15-1 给出了仍在使用的旧单位与新的 SI 单位制的对照。由高斯单位到 SI 单位变换，需将高斯量值乘以第 3 列的数值。

由于磁通量密度 $\boldsymbol{B}$ 包含了外磁场的贡献，所以 $\boldsymbol{B}$ 不能很好地描述磁性材料本质。能

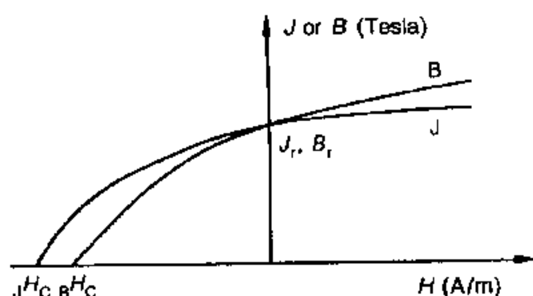


图 15-4 B-H 曲线与 J-H 曲线比较。在SI单位制中 B 和 J 的单位为T，H 为A/m。剩磁用 B_r 和 J_r 表示。相应的矫顽力分别用 $_BH_c$ 和 $_JH_c$ 表示

更好地描述磁性材料内禀量的是磁化强度 $\boldsymbol{M}$（单位为 A/m）或磁极化强度 $\boldsymbol{J}$（单位为T）。$\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 的关系为

$$\boldsymbol{J} = \mu_0 \boldsymbol{M} \tag{15-20}$$

μ_0 为 $4 \cdot 10^{-7}$Tm/A。磁通量密度 $\boldsymbol{B}$、磁极化强度 $\boldsymbol{J}$ 和磁场 $\boldsymbol{H}$ 三者间的关系为

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{J} + \mu_0 \boldsymbol{H} \tag{15-21}$$

图 15-4 给出了 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 以及 $\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 曲线。$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 在某一反向外磁场下分别等于零，相应的外磁场分别定义为 $_BH_c$ 和 $_JH_c$，其中 $_JH_c$ 通常被称做内禀矫顽力。许多作者给出的磁化强度与磁场关系曲线中不正确地用了 $\boldsymbol{B}$ 代表磁场。实际上他们的 $\boldsymbol{B}$ 代表着外磁场而不含与材料有关的部分，即式(15-21)中 $\boldsymbol{J}=0$，进而 $\boldsymbol{B}_{ext}=\mu_0\boldsymbol{H}$。

表 15-1　高斯单位(cgs，emu)与 SI 单位的换算

Gaussian，cgs，emu		Factor	SI	
Flux density	B(G)	$\times 10^{-4}$	flux density	B(T)
Field strength	H(Oe)	$\times 10^3/4\pi$	field strength	H(A/m)
Magnetization	M(G)or(Oe)	$\times 10^3$	magnetization	M(A/m)
Magnetization	M(G)or(Oe)	$\times 4\pi/10^4$	magnetization polarization	J(T)
Magnetization	$4\pi M$(G)or(Oe)	$\times 10^3/4\pi$	magnetization	M(A/m)
Magnetization	$4\pi M$(G)or(Oe)	$\times 10^{-4}$	magnetic polarization	J(T)
Magnetization	σ(emu/g)	$\times 1$	magnetization	σ(Am²/kg)
Demagnetization factor (dimensionless)	N	$\times 1/4\pi$	demagnetization factor (dimensionless)	N
Energy product	BH_{max}(MG Oe)	$\times 10^2/4\pi$	energy product	BH_{max}(kJ/m³)
Anisotropy constant	K(erg/cm³)	$\times 10^{-7}$	anisotropy constant	K(MJ/m³)

· p. 461 ·

如果磁性材料的内能依赖于自发磁化强度的方向，那么磁性材料便具有磁各向异性。唯象地讲，具有单轴对称的材料中的各向异性能可以表示成

$$E_A(\theta,\varphi) = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_2\sin^4\theta\cos^4\varphi \cdots \tag{15-22}$$

这里，K_1，K_2，和 K_3 是各向异性常数，θ 和 φ 是自发磁化方向与单一对称轴(c 轴)和 a 轴的极角。大多数情况下只考虑 K_1 和 K_2 两项就足够了。如果 K_1 很大并且 $K_1>0$，在六角或四方晶系中易磁化方向就沿着 c 轴。反之，如 $K_1<0$，则易磁化方向垂直 c 轴。如果 K_1 的值不是最大的，易磁化方向就会在其他方向上。例如，在仅考虑 K_1 和 K_2 的情况下，

$$\text{如 } K_1 + K_2 > 0 \text{ 并 } K_1 > 0\text{，则 } \theta = 0 \tag{15-23}$$

$$\text{如 } 0 < -K_1 < 2K_2\text{，则 } \theta \text{ 满足 } \sin^2\theta = -K_1/(2K_2) \tag{15-24}$$

各向异性场 H_A 通常是通过测量外磁场平行和垂直易磁化方向上磁化曲线的方法获得，在这种方法下，H_A 是两条曲线的交点。图 15-5 给出了由 Strnat（1988）采用这种方法得到的几种典型材料的 H_A。H_A 的获得有助于估算 K_1。假定自发磁极化强度为 J_s(T) 的材料在很小的体积 ΔV 内，于外磁场 H 下自发磁极化强度方向与易磁化方向在适当的角度达到了平衡状态（外磁场方向与易磁化方向相垂直），即 J_s 与易磁化方向夹角为 θ，与外磁场夹角为 $90°-\theta$。这样，便产生了一个使 θ 增加的力矩 $HJ_s\Delta V\cos\theta$。而使 J_s 回到易磁化方向的力矩可由各向异性能对 θ 的微分得到，即

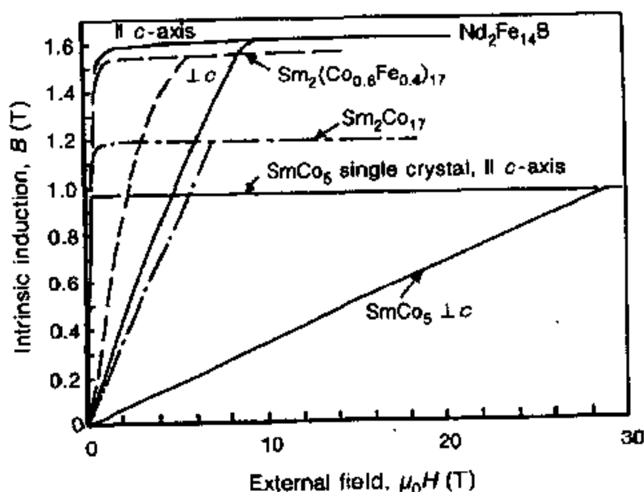


图 15-5　几种强各向异性实用永磁材料的易向和难向磁化曲线。引自 Strnat（1988）

$$\frac{dE_A}{d\theta}=\frac{d}{d\theta}(K_1\sin^2\theta+K_2\sin^4\theta)\Delta V=(2K_1\sin\theta\cos\theta+4K_2\sin^3\theta\cos\theta)\Delta V \quad (15\text{-}25)$$

由这两个力矩大小相等，可得

$$H=\frac{2K_1\sin\theta+4K_2\sin^3\theta}{J_s} \quad (15\text{-}26)$$

当 $\sin\theta=1$ 时，便可得到使 J_s 平行磁场的 H 值。因此，各向异性场 H_A 为

$$H_A=\frac{2K_1+4K_2}{J_s} \quad (15\text{-}27)$$

在一些材料中 K_2 可以忽略，这种情况下就可以由 H_A 得出 K_1。测量 K_1 和 K_2 常用的是 Sucksmith-Thompson（1954）方法，这种方法对易轴垂直磁场方向的单晶样品的磁化曲线适用，即

$$\frac{2K_1}{J_s^2}+J^2\frac{4K_2}{J_s^4}=\frac{H}{J} \quad (15\text{-}28)$$

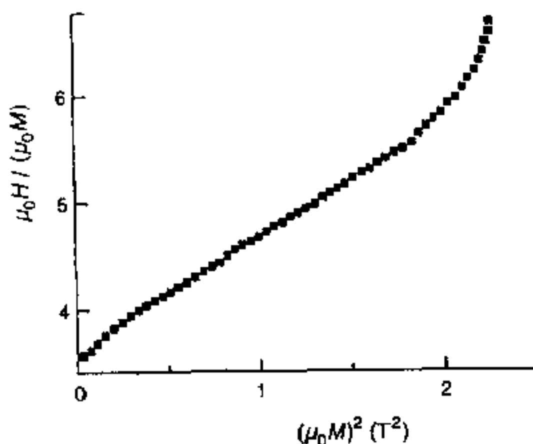


图 15-6　室温下 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 的 Sucksmity-Thompson 图。引自 Durst 和 Krommiiller（1986）

当做 H/J 与 J^2 关系曲线时，K_1 为截矩，K_2 为直线的斜率。对于取向粉末样品采用本方法测量 K_1 和 K_2 时，会由于样品取向不理想而带入误差。这种取向不理想对磁化曲线的影响是使曲线弯曲，与较大的 K_2 所导致的效果一致。在一定程度上，采用基于 Sucksmith Thompson 方法改进的 Ram-

Gaunt(1983)方法(亦称修正的 Sucksmith-Thompson 方法)效果较好。这种方法是采用 $\alpha^{-1}H/(J-J_R)$与 $\alpha^2(J-J_R)^2$ 关系曲线，J_R 代表难磁化方向的剩磁，$\alpha=(J_s-J_r)/J_s$ 是考虑了粉末样品取向的修正。图 15-6 给出了 Durst 和 Kronmüller 用修正的 Sucksmith-Thompson 方法拟合 $Nd_2Fe_{14}B$ 单晶的实例，由截矩和斜率得到的 $K_1=1.5MJ/m^3$，$K_2=3.9MJ/m^3$。

· p. 463 ·

另一种获得各向异性常数的办法是用转矩磁强计，它是测量已知晶轴与固定磁场的夹角变化与材料所受转矩 T 大小的关系。理想测量要求样品是圆扁椭球状(薄的圆片状较佳)，并且外磁场要高于样品的各向异性场。必须记住，样品应是圆形的并且旋转中心与对称轴一致，否则将会带入不正确的力矩。如果样品没有饱和磁化，得到的数据也无效。因此，转矩磁强计通常不用来测量那些具有强各向异性的稀土永磁材料。图 15-7 给出了 Franse(1989)等得到的 Gd_2Co_{17}结果。

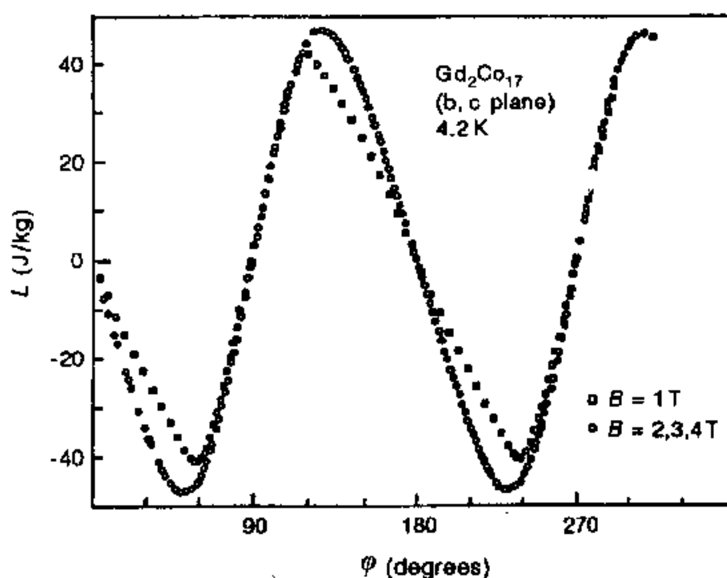


图 15-7 在 4.2K 不同磁场下测量的 Gd_2Co_{17}在 b,c 面内的转矩。引自 Franse 等人(1989)

相对而言，奇点检测法(SPD)可以用来测量强各向异性永磁材料的各向异性(Asti 和 Rinaldi，1974；Asti，1990)。通过测量难磁化方向上 d^2M/dH^2 曲线上的奇点，得到各向异性场。实际上，测量 d^2M/dt^2(由于 H 与 t 为线性关系)曲线上的奇点，在各向异性场处曲线出现尖峰。这种方法也可以用来测量多晶样品并能得到 H_A 的温度关系。图 15-8 给出了 Grössinger 等人(1987)测量的 Dy 添加后 $Nd_2Fe_{14}B$ 的结果。

奇点检测法也可以用来测量一级磁场诱导相变(FOMP)的临界场，例如测量低温$(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ 化合物的一级磁化过程。图 15-8 给出了 SPD 法测量的 H_{cr}与温度的关系。

15.2.4 晶场理论

现代稀土永磁材料(见 15.3.1 到 15.3.5 节)中各向异性很重要的一部分是来自稀土

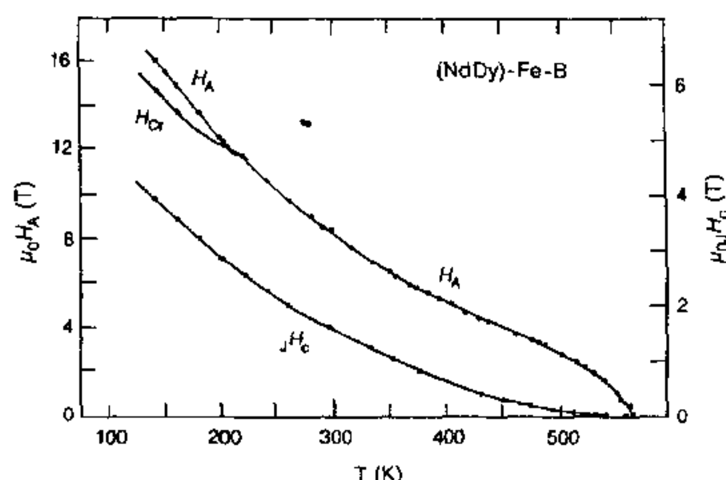


图 15-8 (Nd,Dy)-Fe-B 磁体的矫顽力$_JH_c$、各向异性场 H_A 和一级磁化转变临界场 H_{cr}与温度的关系。引自 Grössinger 等人(1987)

次晶格的贡献。3d 的贡献很小,并且在有些情况下($R_2Fe_{17}C$,$R_2Fe_{17}N_3$)表现出相反的符号(易面磁化)。

• p. 464 •

总体来说,在二元或三元 R-3d 化合物中磁的各向异性主要决定于稀土原子,而 3d 元素则决定了高的饱和磁化强度和居里温度(见 3A 卷的第 5 章)。

3A 卷的第 1 和第 5 章已经详细讨论了 3d 族电子的巡游磁性。尽管相对而言 4f 电子具有很高的局域性,Gignoux 指出 4f 的磁性仍是很值得研究的。从 Gignoux 的晶场理论来看磁晶各向异性,情况正是如此。

通常,4f-3d 体系的强各向异性决定了某一材料是否会是很好的永磁材料。最近在特定单晶样品的磁性测量(Li 和 Coey,1991;Buschow,1988,1992)和能带计算(Coehoorn 等,1990;Coehoorn,1991;Zhong 和 Ching,1989)的进展使对 R-3d 体系磁晶各向异性的认识更进了一步。

在详细讨论晶场理论之前,有必要讲一下前面所提到的宏观各向异性常数 K_1与所谓的晶场参数 A_n^m 之间的关系。在较低级近似下,各向异性常数 K_1和 K_2与晶场参数 A_n^m 的关系如下(见 3A 卷第 5 章):

$$K_1 = -\frac{3}{2}\alpha_J\langle r^2\rangle N_R A_2^0\langle O_2^0\rangle - 5N_R\beta_J\langle r^4\rangle A_4^0\langle O_4^0\rangle \tag{15-29}$$

$$K_2 = \frac{35}{8}\beta_J\langle r^4\rangle N_R A_4^0\langle O_4^0\rangle \tag{15-30}$$

更高级的常数 K_i可以类似地给出。$\langle O_n^m\rangle$是 Stevens 算符的平均,如

$$\langle O_2^0\rangle = \langle 3J_z^2 - J(J+1)\rangle \tag{15-31}$$

在低温下完全磁有序态,上式等于 $2J^2-J$。

• p. 465 •

N_R 代表稀土原子数目,α_J 和 β_J 决定于 4f 电子壳层电子云密度。$\langle r^n\rangle$是 4f 电子半径 r

的 r^n 期望值。每个稀土元素的 α_J，β_J 和 r^n 的值都已明确了(Hutchings，1964)。因此，如果能得到晶场参数 A_n^m 的值，则各向异性 K_i 的值便可由式(15-29)和(15-30)计算出。为了更好地描述稀土永磁材料的硬磁性并合理地获得最佳硬磁性，进而探索更新的材料，有必要了解决定晶场参数符号和大小的基本因素。

晶场(CF)理论描述的是具有局域磁矩的 4f 电子间的静电相互作用和晶体电场(CEF)。过去，CEF 仅被简单等效为周围离子的电场。现在，CEF 不仅考虑了周围离子的电荷效应，还考虑到了价电子的非球对称电荷密度的情况(Coehoorn 等，1990；Zhong 和 Ching，1989)。

对于基态的稀土离子，4f 壳层波函数可以由总角动量量子数 J 描述，J 依据 Hund 规则按 Russell Saunders 耦合决定。对于磁有序化合物，由于不同能量态的能量差为 10^3K 量级，而晶场作用和交换作用(磁有序)在 10^2K 量级，因此 CF 作用和相对晶格的磁矩择优方向是发生在 J 的基态。CF 作用可以看做是基态的微扰，并解除了 $(2J+1)$ 重简并。

基于电荷密度的观点，CF 理论可看成是 Hutchings(1964)的点电荷模型的推广。其哈密顿量为：

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{CF}} = -\int \rho_{4f}(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{15-32}$$

这里的积分区域覆盖所有位于点 $\boldsymbol{r}=(r,\theta,\varphi)$ 的磁电子。$V(\boldsymbol{r})$ 是静电势：

$$V(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\boldsymbol{R})}{|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|}\mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{15-33}$$

式中积分涵盖晶格中位置 $\boldsymbol{R}$ 处的电荷密度 $\rho(\boldsymbol{R})$。应用球谐函数加法定理，相互作用可以写成

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{CF}} = \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0}\iint \sum_n \rho(R,\Theta,\Phi)\rho_{4f}(r,\theta,\varphi)\frac{r_<^n}{r_>^{n+1}}\frac{4\pi}{2n+1}\sum_{m=-n}^{m=n}(-1)^m Y_n^{-m}(\Theta,\Phi)Y_n^m(\theta,\varphi)\mathrm{d}\boldsymbol{R}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{15-34}$$

其中 Y_n^m 表示球谐函数。$r_<$ 和 $r_>$ 分别表示 r 和 R 的较小和较大值。晶格的电荷密度绝大部分假定在磁电子壳层外，即 $r<R$。4f 电子云的密度和其他轨道可以相互贯穿。Zhong 和 Ching(1989)用一个狄拉克 δ 函数描述了 4f 电子云并将积分分解，从而解决了这个问题。用这种方法他们发现两套晶场参量。下面我们将讨论 Coehoorn(1990)得到的精确的表达式。

• p. 466 •

为了完整，我们回顾一下(见 3A 卷第 5 章)由等价算符表示的 CF 哈密顿量的形式(Hutchings，1964)：

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{CF}} = \sum_{n=2}^{6}\sum_{m=0}^{n} B_n^m O_n^m \tag{15-35}$$

这里

$$B_n^m = \theta_n\langle r^n\rangle A_n^m \tag{15-36}$$

CF 参数 A_n^m 包含了周围环境的影响，θ_n 是 Stevens 因子。随后的讨论中，经常写成 α_J [如式(15-29)中]的二级 Stevens 因子 θ_2 将被特殊强调。它的符号反映的是磁性离子电子云的形状，当 $\alpha_J<0$ 时，是扁椭圆状，如圆盘形；当 $\alpha_J>0$ 时，呈长椭圆状，如橄榄球形。如前所述，参数 A_n^m 中包含了 CF 中 4f 电子云的贡献，而 A_n^m 可以由周围所有电荷的积分形式

表示。

$$A_n^m = -f_n^m \frac{4\pi e}{2n+1}\int \frac{\rho(\boldsymbol{R})}{R^{n+1}} Z_n^m(X,Y,Z)\mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{15-37}$$

在实际情况下,用电荷密度代替点电荷模型来描述静电作用更合理,能带计算可能是最真实的计算影响局域 4f 电子电荷密度 $\rho(\boldsymbol{R})$的方法(Coehoorn 等,1990)。

永磁材料通常具有单轴对称结构。参数 A_2^0 决定各向异性能第一项,而各向异性能第一项决定着局域磁矩的择优方向。因此,参数 A_2^0 是研究各向异性问题中重要的参数之一。

将式(15-34)的积分分成两部分,即 Wigner-Seitz(WS)原胞外部和原胞内部。原胞外部可以看成是“晶格的贡献”,原胞内部是“价电子的贡献”。这样,我们将参数 A_2^0 分成了两部分,为:

$$A_2^0 = A_2^0(\mathrm{val}) + A_2^0(\mathrm{lat}) \tag{15-38}$$

Coehoorn(1990)通过将不同轨道贡献之和等效成价电子电荷密度,给出了 A_2^0 在物理上清晰的表达式。p 和 d 价电子对 A_2^0 的贡献如下:

$$A_2^0(\mathrm{val},\mathrm{p}) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4}\frac{4}{5}\Delta n_{\mathrm{p}} S_{\mathrm{p}} \tag{15-39}$$

和

$$A_2^0(\mathrm{val},\mathrm{d}) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4}\frac{4}{7}\Delta n_{\mathrm{d}} S_{\mathrm{d}} \tag{15-40}$$

这里

$$S_l = \frac{\iint \frac{r_<^2}{r_>^3} R_l^2(R) r_{4f}^2(r)\mathrm{d}R\mathrm{d}r}{\langle r^2\rangle_{4f}} \tag{15-41}$$

其中 l=p 或 d。参数 Δn_{p} 和 Δn_{d} 是描述 p 和 d 壳层是扁圆还是长圆程度的,二者是根据占据数定义的。其中

$$\Delta n_p = \frac{1}{2}(n_x + n_y) - n_z \tag{15-42}$$

和

$$\Delta n_{\mathrm{d}} = n_{x^2-y^2} + n_{xy} - \frac{1}{2}(n_{xz} + n_{yz}) - n_{z^2} \tag{15-43}$$

参数 A_2^0 通常用单位 $\mathrm{K}a_0^{-2}$表示,这里 a_0 是玻尔半径。积分 S_1 的单位为 a_0^{-3}。式(15-39)和(15-40)中的乘积 $\Delta n_l S_l$ 可以分别由 62.7×10³和 44.8×10³$\mathrm{K}a_0$ 来代替。用来计算A_2^0(val)的稀土原子 6p,5d 和 4f 壳层径向电荷密度和占据数可由 ASW 计算得到。

• p. 467 •

Coehoorn(1990)用这种方法计算了 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物系列的 A_2^0(val)。图 15-9 给出了 $Nd_2Fe_{14}B$ 类型化合物的晶体结构,在这个结构中可以看出稀土具有两个不等价晶位(4f 和 4g)。将 6p 和 5d 电子贡献平均后,计算出的两个晶位对 A_2^0(val)的贡献几乎是相同的。

• p. 468 •

图 15-10 给出了 $R_2Fe_{14}B$ 的 A_2^0(val)计算结果与高场测量数据的分析结果(Li 和 Coey,1991)的比较。对于 R=Pr,Tm 和 Yb 的结果偏差极大,几乎不可信。这是由于这些化合物的净 4f 交换劈裂与净晶场劈裂之比较其他稀土元素要小得多。其他元素 A_2^0 的实验

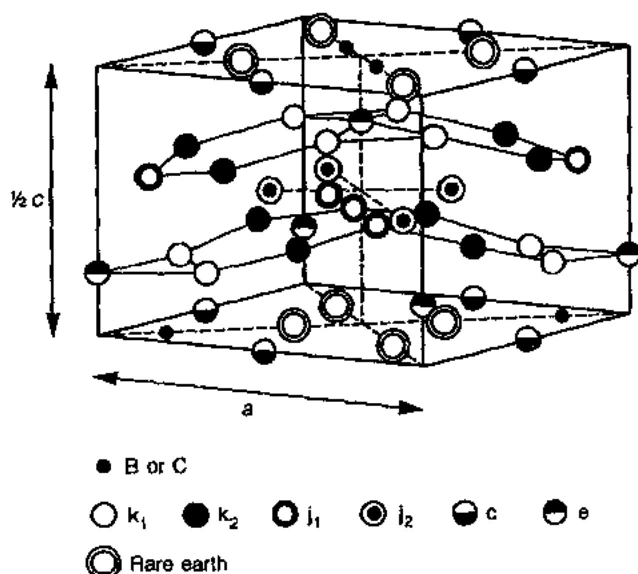


图 15-9 $R_2Fe_{14}B$ 的晶体结构。由于镜面对称，只给出单胞的上半部分

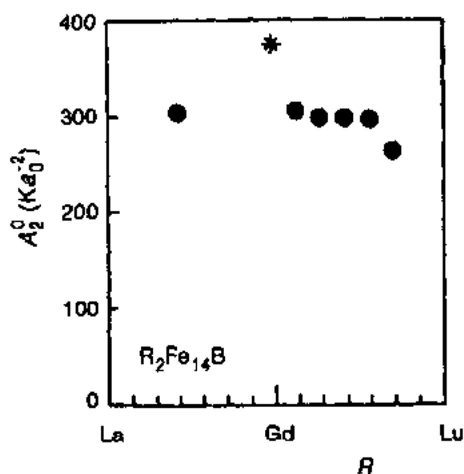


图 15-10 几种 $R_2Fe_{14}B$ 化合物由磁测量得到的(实心圆圈)和由能带结构计算的(星号)晶场参数 A_2^0。引自 Coehoorn (1991)

值为 300±10Ka_0^{-2}。计算值和实验值之间相差虽小但比较明显，这主要是晶格的贡献。从 Coehoorn(1990)的结果可以得出结论：$R_2Fe_{14}B$ 类型化合物的二级晶场参数 A_2^0 主要取决于价电子壳层电荷密度的非对称，而周围原子的电荷密度影响较小。定性地讲，这一结论与 Zhong 和 Ching (1989)对 $Nd_2Fe_{14}B$ 的非自恰能带结构计算结果相近。与图 15-10 所示的相近；Zhong 和 Ching (1989)的结果显示近邻原子的贡献仅占约 10%。用全势垒能带结构计算晶场参数的 Abinitio 方法对 RCo_5 化合物计算结果表明(Daalderop 和 Coehoorn，1992)，晶格的贡献则变成了是决定性的。

基于能带结构计算来认识各向异性的起源，我们可以得到几个基本准则(Coehoorn，1990)。

在具有单轴对称结构的三元稀土化合物中，为了获得较大的 A_2^0，进而得到较大的各向异性，要求稀土原子间在垂直 c 轴的平面内呈高(低)电荷密度耦合而在 c 轴方向上是低(高)电荷密度。这种情况下 A_2^0 的符号是负的(正的)，再根据式(15-29)，当 $\alpha_J>0$($\alpha_J<0$)时，$K_1>0$。

尽管基于价电子非球形分布和电荷密度的计算与点电荷模型在物理上及结果上有所不同，甚至有时结果完全相反。我们也不得不承认在正确的电场下点电荷模型的计算结果反映了近邻原子的作用。这正如前面所述，虽然它对 A_2^0 的贡献很小。

15.2.5 永磁体特性和应用要求

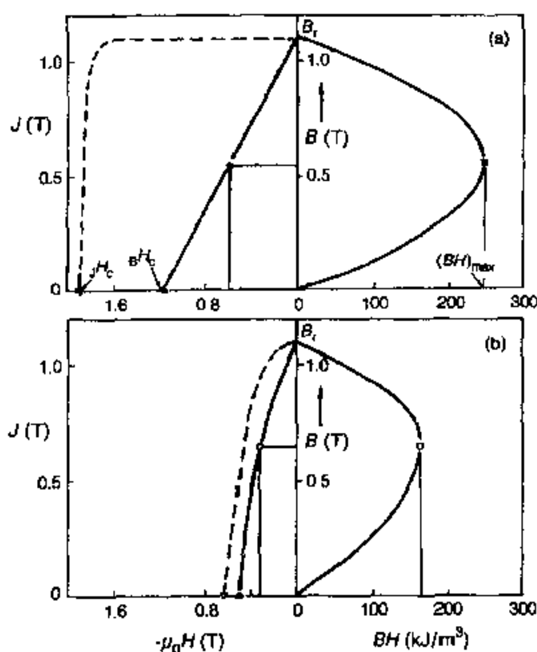


图 15-11　两种硬磁材料(a),(b)磁性的比较。左边:磁通量密度 B(实线)和磁极化强度 J(虚线)与退磁场 H 的关系;右边:磁能积 BH(横轴)与 B(纵轴)的关系。工作点对应 $B(H)$曲线上的最大值$(BH)_{max}$(即对于材料 A 和 B 分别在第二象限用实心和空心圆圈表示)

永磁材料具有大的磁滞和高的矫顽力。剩磁 B_r 是撤掉外磁化场后材料所具有的磁通量密度,因而它代表了磁体的吸引力。而矫顽力$_BH_c$是反映磁体反抗退磁场反向磁化的能力。磁体通常由磁通量密度与相应的反向磁场的乘积- —磁能积,来表征磁体的优劣。如果能得到给定磁体的磁滞回线,那么它的磁能积就可以相对容易地算出。图 15-11 给出了计算办法,图中亦给出了两类材料的对比。图的左边为磁滞回线的第二象限,在第二象限磁通量密度与退磁场相反,B-H 上面的每一个点可以是磁体在相应退磁场下的工作点。较小的退磁场或靠近 B 轴的工作点通常被用在长条形或柱状磁体在自退磁下的情况(考虑长短比较大的情况)。与之相反,退磁场较大的扁或圆盘状磁体的工作点则接近横轴。二者的磁能积都是相应的 BH 四方形的面积,它们的值都较小。图的右边给出了每一个工作点的磁能积与磁通量密度的关系(纵向标度)。每个磁体的最大磁能积值由$(BH)_{max}$表示。相应的工作点分别由实和空的圆圈表示。

· p. 469 ·

最大磁能积通常用来表征永磁体性能的优劣。

除了最大磁能积外,还有许多表明永磁体性能的判据。在许多静态应用中尤为重要的是内禀矫顽力$_JH_c$的值。这一点可以从图 15-11 看出。图中比较了两种不同材料磁体的 $J(H)$和 $B(H)$曲线,它们具有相同的 B_r 和不同的磁滞回线。对于图 15-11(b)中的材料,由关系式 15-21 可知,当$_JH_c$ 比永磁体的剩磁小时,$_BH_c$ 和$_JH_c$之间没有太大的差异。而正如图 15-11(a)所显示的那样,稀土化合物基永磁体的内禀矫顽力$_JH_c$可以远大于剩磁。在后一种情形下内禀矫顽力的值要远大于对应于$(BH)_{max}$点的磁场,而且比磁通消失时的磁场$_BH_c$ 也要大很多。在下面的讨论中,我们假定两个磁体都构成部分磁路并且它们具有和$(BH)_{max}$点相应的形状。当外加磁场时,图 15-11(b)所描述的磁体只能容忍存在一个较小的退磁场。例如当磁场比$(BH)_{max}$点对应的磁场的两倍还大时,整个磁体将因完全退磁而失效。相反,在同一幅图的(a)中所描述的磁体却能容忍比它的$(BH)_{max}$点对应磁场大三倍的退磁场。从图中可以看出这种行为来源于当负的外加场和/或退磁场接近$_JH_c$时的 J(虚线)基本不变。

· p. 470 ·

高$_JH_c$值通常能从具有强磁晶各向异性的永磁材料中获得,就像在稀土化合物中的

情形一样。而硬磁性能来源于形状各向异性的材料(将在15.4节中详细讨论的alnico——铝镍钴型材料)则不可能产生大的矫顽力。图15-12给出了典型的稀土基永磁体和Ticonal XX(ainico型)合金以及一些其他永磁材料的$B(H)$曲线。正是具有非常大的矫顽力才使稀土基永磁体适合构造扁平外形的磁体。

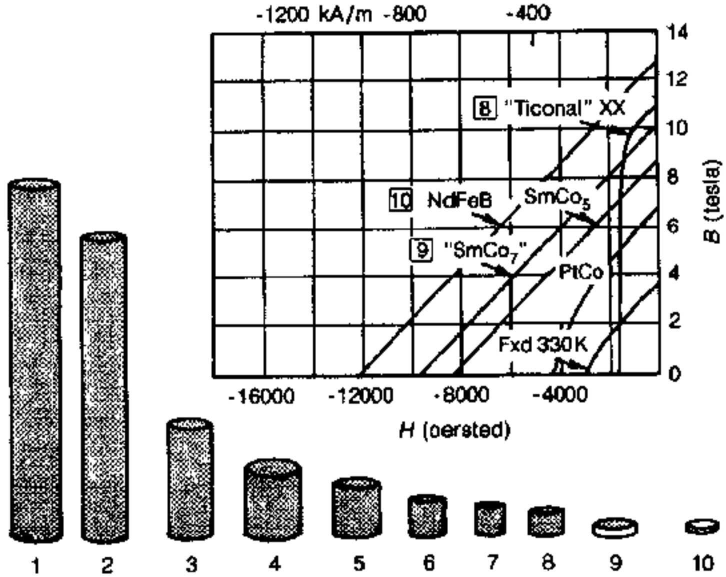


图15 12　不同材料制备的永磁体示意图。最大磁能积从左至右不断增加。相应的B和H的变化分别反映在磁体的横截面积(ϕ)和长度L上。所有磁体的乘积$B\phi$和HL为一常数,表示它们具有相同的磁通密度和产生相同磁动力的能力。材料的顺序号为:1.C钢;2.W钢;3.Co钢;4.Fe-Ni-Al合金;5."Ticonat Ⅱ";6."Ticonal G",7."Ticonat GG";8."Ticonal XX";9.$SmCo_7$;10.$Nd_2Fe_{14}B$。上图为几种材料的B-H曲线

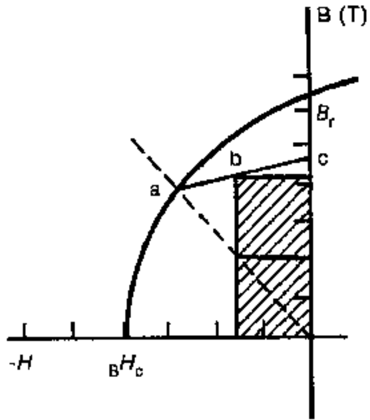


图15-13　给定磁体的回复曲线(abc)和回复能(阴影面积)

· p.471 ·

在前述中,我们清楚地看到一种永磁材料是否合适在电机中应用,$(BH)_{max}$值并不总是一个充分的判据。这种情形下,更贴切的判据是在撤去磁场后,在磁性能可恢复的条件下反向磁场可以施加的范围。永磁装置中退磁场的变化大多发生在空隙里,因而回复曲线和回复能通常用来作为表征永磁体适用性的判据。为了定义这些量,我们可以考虑一个以图15-13中显示的$B(H)$回线($_BH_c$小于B_r)为特征的磁体。当退磁场达到点(a)所对应的值时,永磁材料一般将沿线abc返回而不是沿a和B_r之间的曲线。这种所谓的回复曲线和B_r点具有相同的斜率。图中阴影区(b为ac的中分点)面积即为回复能。回复能量一般依赖于a点

的位置，这意味着每种材料都有一个最大值。当一个磁体的高矫顽力来源于大的磁晶各向异性，并且回复曲线和 $B(H)$ 曲线在比较大范围内相一致时，才能获得相对高的最大回复能。而在基于形状各向异性的磁体中，最大回复能只是 $(BH)_{max}$ 的一小部分。

在包含循环操作的器件中，可逆性扮演了主要的角色，因而需用一个不同的判据。相应的参量就是机械功的最大值，它可对一个给定的磁体和一个可磁化的物体用一个设计好的图像来获得。众所周知，最大的机械力（对于各种情况都适用）为 $J_s^2/(2\mu_0)$，这种情况是理想永磁材料中磁滞回线第二象限是呈矩形状，此时表现为完全可逆。

在某些应用中，磁体需要暂时甚至是循环到高温。在这种情形下，一个给定永磁材料的适用性将与它的剩磁和矫顽力在工作温度范围内的温度依赖性有关。

对于某些工业应用来说，重要的是在至少 150℃时具有稳定的矫顽力和磁化强度。如果它们随温度上升显著下降，则在温度升高时，磁体的性能将相应下降。在大多数情形下，这种下降只是暂时的，并且在回到室温后剩磁和矫顽力能恢复到初始值。然而不幸的是对于某些类型的永磁材料，这种下降是不可逆的。剩磁和矫顽力的可逆温度系数通常用来设计某个特定的器件。因此，磁体应按最高工作温度设计，尤其是磁体的退磁效应很强的时候。

· p. 472 ·

判断不同类型磁体适用性的标准还包括耐腐蚀性、化学和机械稳定性、机械加工的难易、单位磁能积的重量以及电阻。除此以外，我们还必须记住在生产工艺中对磁体进行磁化是必要的。如在用镍钴合金和铁氧体类磁体制做器件过程中，在一个完全或部分装配好的器件中事先实现磁化过程。在生产使用永磁体材料的器件过程中，将会引起一些严重的问题，如在表面抛光过程中的磁性粉尘吸附。基于这一原因，有时候必须根据需要采用一些具有足够高的矫顽力的磁性材料，不过要求这种材料的矫顽力不要高到在机器的装配时难以被磁化。这意味着磁性材料的可应用性要求其具有合适的矫顽力，这种矫顽力既不能太低也不能太高。更详细的资料读者可以参阅 McCaig 和 Clegg1987 年出版的综述性文献。

这里再次强调一下，在一些应用中，不仅需要大的最大磁能积，而且需要高的内禀矫顽力 ${}_{\rm I}H_c$。并且，最大磁能积 $(BH)_{max}$ 本身依赖于矫顽力，当 ${}_{\rm B}H_c$ 下降到明显地低于 J_s/μ_0 值时，最大磁能积将大大低于其理论极限 $(BH)_{max}=B_{r\,{\rm B}}H_c/4=J_s^2/(4\mu_0)$。基于以上原因，需要研究决定永磁材料矫顽力大小的机理。

15.2.6 矫顽力机理

当外加磁场沿与易磁化相反方向不断增加至与各向异性场 H_A 相等时，理想单晶的磁矩将发生一致转动。Stoner 和 Wohlfarth(1948)提出，单轴各向异性球形颗粒的矫顽力可由下式给出：

$$H_c = 2K_1/M_s - (N_{/\!/} - N_{\perp})M_s \tag{15.44}$$

然而，实际上很难得到如此高的矫顽力。大多数永磁材料在磁场仅为 $H_A=2K_1/M_s$ 的 10%－15%时就已经开始反转。图 15.14 给出了理论矫顽力和实际矫顽力的差距。矫顽力数值上差别如此之大的原因是畴结构的存在。足够大的磁性颗粒一般不是一致磁化，而是由畴壁或 Bloch 壁隔离的磁畴所组成。为了降低静磁能，相邻磁畴的磁化方向相反，而畴

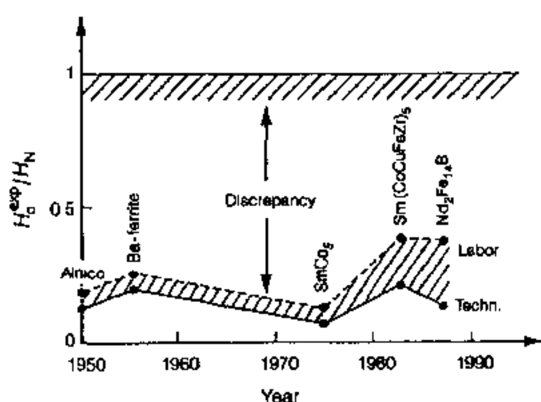


图 15-14 过去 40 年里实验室研制(-----)和工业生产(——)的永磁体的比率 H_c/H_N。H_N 等于 $2K_1/M_s$。引自 Kronmüller 等人(1988)

壁的磁化方向则从一个方向逐步转变至另一个方向。畴壁的厚度由各向异性能和交换作用能的相对强度决定。前者趋于减小畴壁厚度，后者趋于增加畴壁厚度。

• p. 473 •

畴壁和相应的反向畴可在各种类型的缺陷附近产生。因为缺陷处交换场和各向异性场的值均比整块材料的低很多，从而使局域反磁化成为可能。Bloch 壁在缺陷处可以自发产生，或在外加反向磁场的作用下产生。形成 Bloch 壁所需的磁场，通常称作形核场，常用来描述矫顽力的大小。在强磁晶各向异性的材料中反磁化非一致过程是由畴壁形核和长大引起的，由式(15-44)推出经验关系式：

$$H_c = 2\alpha K_1/M_s - N_{eff}M_s \qquad (15\text{-}45)$$

此式常被用来描述形核场 H_N 和相应的矫顽力。其中 α 和 N_{eff} 为微结构参量，分别表示磁晶各向异性和局域退磁场的相对大小。

在所谓的形核型磁体中，晶粒中畴壁的移动相当容易。为获得高的矫顽力，必须在晶界处阻止畴壁移动，否则一个畴壁一旦形成，将导致整个磁体的反磁化发生。因此，形核型磁体晶界处畴壁的钉扎被认为是重要的因素。形核型磁体有如下特性：反映畴壁可逆移动参量的低场磁化率很大；相当低的磁场下(不大于退磁场 H_D)即可饱和磁化。为获得最大矫顽力，需要外加与矫顽力 H_c 相同数量级的正向饱和磁场(H_s^{max})，这是由于反磁化剩余磁畴在低于 H_s^{max} 磁场条件下仍有可能存在。在磁场大于 H_s^{max} 时，除了在任何磁场下都不能脱钉的畴壁，所有的畴壁都会消失。一般来说，当正向磁化场超过 H_s^{max} 时，α 值和矫顽力 H_c 也不会再增加。

经正向磁场 H_s^{max} 磁化后，反磁化畴的形核仅在反向磁场至少等于形核场时才发生。如果 $|H_N|$ 大于在晶界畴壁的钉扎场 $|H_P|$，当磁场 $|H| \geqslant |H_N|$ 时发生完全反磁化，这时矫顽力等于 $|H_N|$(见图 15-15)。

还可能存在略有不同的机制，即在晶界磁性不均匀处发生形核。在这些不均匀区域，畴壁钉扎场大于形核场，即 $|H_P|>|H_N|$。当磁场强度为 $|H_P|>|H|>|H_N|$ 时，已经形核的反向畴被钉扎在晶界处直到 $|H|<|H_P|$。这个机制的矫顽力通常被认为由非均匀钉扎控制。很难将这个机制与纯粹形核机制区分开，因为在磁场为 $|H_P|>|H|>|H_N|$ 时，磁化强度仍非常接近饱和，已形核的反向畴的体积与整个晶粒的体积相比小到可以忽略。

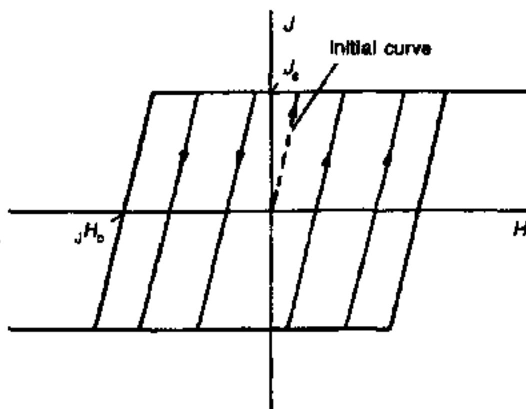


图 15-15 由形核控制的材料的起始磁化曲线和小磁滞回线

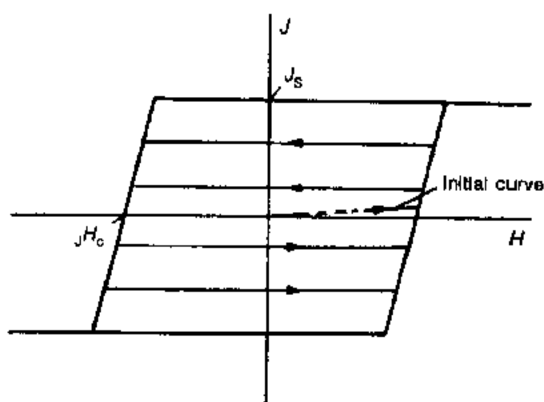


图 15-16　由钉扎控制的材料的起始磁化曲线和小回线

· p. 474 ·

在钉扎型磁体中情况完全不同，这里 Bloch 壁不能自由地在整个晶粒中移动，因为晶粒中磁性非均匀区可以作为钉扎畴壁移动的中心。除了畴壁弯曲引起磁化强度的改变外，这种钉扎会阻止反磁化的进一步发展。畴壁移动（不是弯曲）只有当作用在畴壁上的驱动力足够大时才会发生，即外磁场超过钉扎场强度，这个钉扎场就决定了矫顽力的大小。图 15-16 为钉扎型磁体的磁滞回线示意图。

钉扎型磁体在低磁场下的重要特征为晶粒中均匀分布的钉扎中心。如图 15-16 所示，低磁场下磁化率非常低。饱和磁化所需的磁场 H_P 非常高，才能使畴壁克服钉扎中心的势垒。相应的磁化过程是不可逆的，并决定其他任何可能出现的可逆过程。在足够高的反向磁场 $|H_c|$ 下发生的反磁化过程，与起始磁化过程发生的机制相同。因此，矫顽力场 H_c 等于钉扎场 H_P，对应起始磁化曲线上的跳变场。关于上面所述的矫顽力机制详见 Zijlstra (1982)，Givord 等人(1990)和 Kronmüller(1991)的综述文章。

将在 15.3.4 节讨论的永磁材料“$SmCo_7$”就属于钉扎型磁体。合金在高温下为单相，较低温度的热处理导致细小分离的析出物，其钉扎 Bloch 壁并产生高矫顽力。在永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 $SmCo_5$ 中，矫顽力由形核控制，细节将在 15.3.1 和 15.3.4 节中讨论。

· p. 475 ·

各种磁体材料的磁性见表 15-2。所有含稀土元素的材料均具有相当高的矫顽力，原因是它们强的磁晶各向异性使不论形核还是钉扎型磁体都具有高的矫顽力。

表 15-2　几种商业用磁体性能的对比

Material	T_c (℃)	$(BH)_{max}$ (kJ·m^{-3})	B_r (T)	dB_r/dT (%/K)	$_JH_c$ (kA·m^{-1})	$_BH_c$ (kA·m^{-1})
Ferroxdure ($SrFe_{12}O_{19}$)	450	28	0.39	−0.2	275	265
Alnico 4	850	72	1.04	−0.015	—	124
$SmCo_5$	720	130—180	0.8—0.9	−0.01	1100—1500	600—670
$Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_7$	800	200—240	0.95—1.15	−0.03	600—1300	600—900
Nd-Fe-B(sintered magnet)	310	200—350	1.0—1.3	−0.13	750—1500	600—850

15.3 稀土永磁材料

15.3.1 $Nd_2Fe_{14}B$ 类型的材料

15.3.1.1 引言

永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B$ 一开始是由两种不同的方法制备成功的。一种是日本住友特殊金属株式会社使用的改进的粉末冶金法(Sagawa 等,1984),该方法多年以来一直成功地用来制造 $SmCo_5$ 型磁体;另一种则是美国 GM 公司使用的广泛用来制造优异的非晶态软磁铁基合金的熔体快淬方法。这种方法针对 NdFeB 合金进行了改进,即用较低的淬火速率使 NdFeB 合金部分结晶,通过随后的热处理,使快淬带中的 $Nd_2Fe_{14}B$ 颗粒达到高矫顽力所需的最佳的尺寸,该矫顽力与这种以快淬方式得到的微结构有关(Croat 等,1984)。

NdFeB 的发现使市场对永久磁铁的需求进入了一个要求性能高、体积小的新阶段。与 SmCo 磁体相比,NdFeB 磁体的低价格和优异的磁性能已经促使许多学术、工业研究机构对 NdFeB 合金进行了详细的研究。然而 NdFeB 型磁体也有显著的缺点,即较低的居里温度、较高的矫顽力温度系数及较差的抗腐蚀性。最初在制造高矫顽力的 NdFeB 黏结磁体上还存在不少困难,大多数研究集中在 NdFeB 型磁体的抗腐蚀性。本节先给出 $R_2Fe_{14}B$ 家族的基本性能的一个简要描述,随后给出该种永磁材料的制造技术。

• p. 476 •

15.3.1.2 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的磁性

$La_2Fe_{14}B$,$Ce_2Fe_{14}B$,$Lu_2Fe_{14}B$ 及 $Y_2Fe_{14}B$ 等化合物的稀土次晶格 4f 电子对磁性没有贡献,其铁磁性来源于铁次晶格。铁次晶格的磁晶各向异性使这些化合物在室温时表现出几个特斯拉的各向异性场。由不同研究者测量的各向异性场 H_A 对温度的依赖关系表明,H_A 随温度的降低而减小,从表 15-3 所给出的数据中也可以得出这个结果(详见 1991 年 Buschow 的综述报告)。Bolzoni 等人(1987)将这个各向异性场对温度依赖的反常关系归结于许多研究者在 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中所观察到的大磁致伸缩现象。

对于稀土次晶格 4f 电子对磁性有贡献的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物,其磁化强度对温度的依赖关系在表面上与普通铁磁材料的磁化强度对温度的依赖关系相类似。

图 15-17 中给出了 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中具有代表性的结果。表 15-3 中列出了不同的 $R_2Fe_{14}B$化合物的居里温度,该表还列出了磁极化强度 J_S、饱和磁矩 M_S 以及各向异性场 H_A 的数值。

• p. 477 •

• p. 478 •

那些稀土原子 R 具有磁矩的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物可分为两类:一类是稀土原子的磁矩与铁原子的磁矩平行耦合的 $LR_2Fe_{14}B$(LR:轻稀土元素);另一类是稀土原子磁矩与铁原子磁矩反平行耦合的 $HR_2Fe_{14}B$(HR:重稀土元素)。因此,后者的磁化强度要低于前者,并且呈现出随温度降低而减小的趋势。在几种 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的磁化强度对温度的依赖关系曲线上可看到突变(见图 15-17),这种突变来源于自旋重取向。对于 R=Nd,Ho,Er,Tm

及 Yb 的化合物，其自旋重取向温度 T_{SR}分别为 135K，58K，320K，311K 和 115K，这里的自旋重取向有两种完全不同的类型。

第一种类型起源于 3d 和 4f 次晶格各向异性的相互竞争，4f 次晶格各向异性仅在低温时占优势，随着温度的升高，4f 次晶格的各向异性要比 3d 次晶格的各向异性降低得

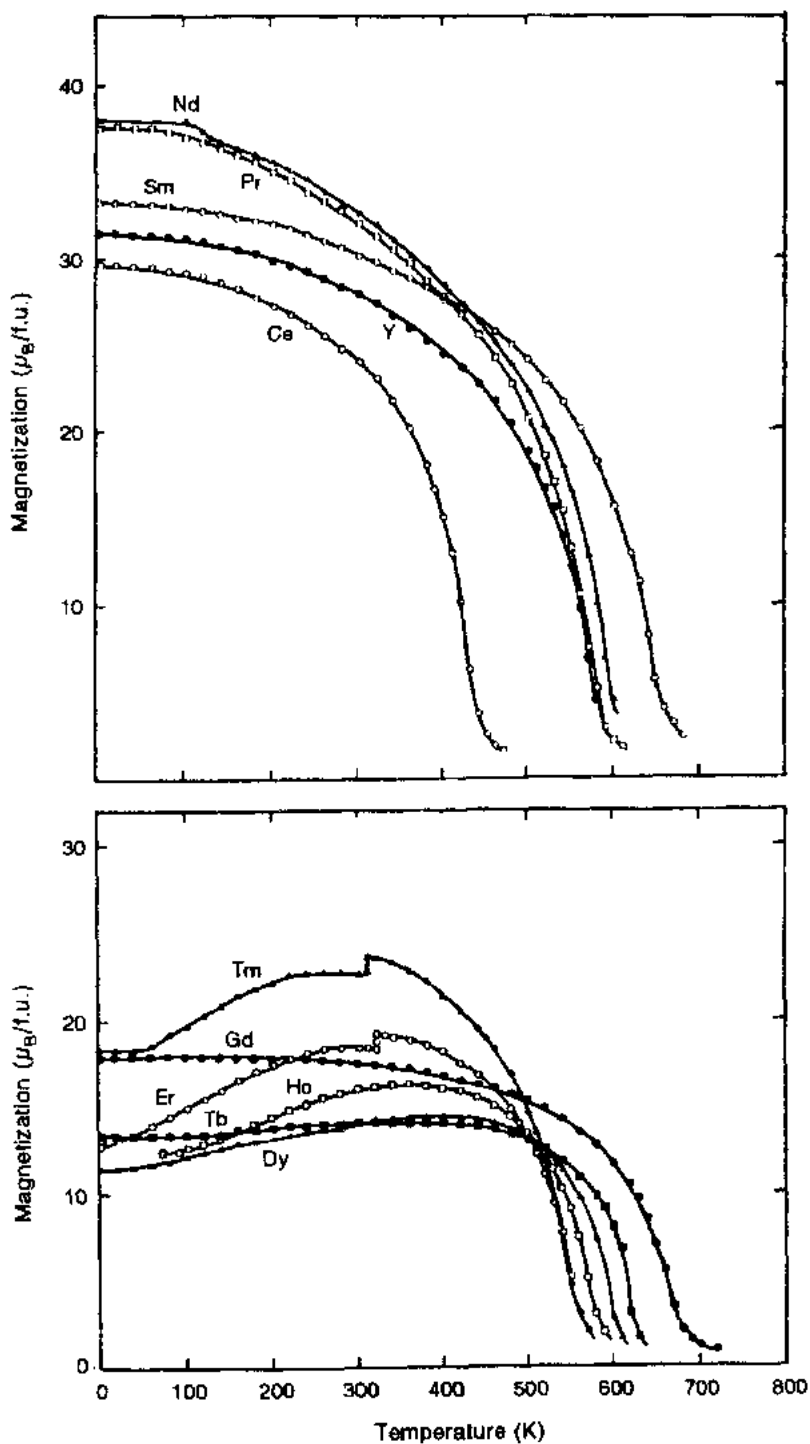


图 15-17　$R_2Fe_{14}B$ 系列中有代表性化合物的磁化强度随温度变化的关系（数据引自 Hirosawa 等，1986）（f. u.：单位表达式）

快，因此在高温时 3d 次晶格各向异性占了优势。如果两个次晶格对应的易磁化方向不同，必然会导致自旋重取向现象发生。该种类型的自旋重取向已在 R＝Er，Tm 和 Yb 的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中观察到。

表 15-3　四方 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物的磁性。

T_c：居里温度，T_{SR}：自旋重取向温度，θ：倾角，J_s：磁极化强度，M_s：饱和磁化强度，H_A：各向异性场，A_n^0：两个稀土位的平均晶场参数。数据引自 Buschow（1991）的综述

$R_2Fe_{14}B$	T_c (K)	T_{SR} (K)	θ (4.2K) (°)	J_s (300K) (T)	M_s (4.2K) (μ_B/f.u.)	μ_0H_A (300K) (T)	μ_0H_A (4.2K) (T)	A_2^0 (K/a_0^2)	A_4^0 (K/a_0^4)
R＝La	530	—	—	1.38	30.6	2	3	—	—
R＝Ce	422	—	—	1.17	29.4	3.0	3.0	—	—
R＝Pr	569	—	—	1.56	37.0	8.7	32.0	130，220	5，3
R＝Nd	568	135	32	1.60	37.7	6.7	—	304	−14
R＝Sm	620	—	—	1.52	33.3	—	—	—	—
R＝Gd	659	—	—	0.89	17.7	2.5	1.8	—	—
R＝Tb	620	—	—	0.70	13.2	22.0	30.1	303	−13
R＝Dy	598	—	—	0.71	11.3	15.0	16.7	294	−13
R＝Ho	573	58	22	0.81	11.2	7.5	—	312	−12
R＝Er	551	320	90	0.90	12.9	—	—	299	−14
R＝Tm	549	311	90	1.15	18.1	—	—	260，303	−12
R＝Yb	524	115	90	—	—	—	25	152	−6
R＝Lu	534	—	—	1.17	28.5	2.6	2.4	—	—
R＝Y	571	—	—	1.41	31.4	2.0	1.2	—	—

• p. 478 •

第二种类型的自旋重取向比较微妙，已在 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 $Ho_2Fe_{14}B$ 化合物低温时观察到。它是由在高温下从磁化强度平行于 c 轴的共线磁结构到低温时磁化强度与 c 轴有一夹角的非共线磁结构的转变所导致的。在非共线磁结构中，自旋重取向主要是由于 4f 次晶格各向异性表达式（15-23），（15-24），（15-29），（15-30）中的各项对温度的依赖关系不同而造成的。

各向异性的各级系数对温度的依赖关系是不同的，这一点可由式（15-29）和（15-30）中的期待值 $\langle O_n^m \rangle$ 与温度的关系给予解释。这些期待值通过下述公式依赖于简约的稀土次晶格磁化强度 $m_R(T)=M_R(T)/M_R(0)$

$$\langle O_n^0 \rangle_T = \langle O_n^0 \rangle_0 [m_R(T)]^{\alpha_n} \tag{15-46}$$

$$\alpha_n = \frac{n(n+1)}{2} \tag{15-47}$$

由这种温度依赖关系，式（15-29）和（15-30）中高阶项的贡献在高温时可忽略，但随着温度的降低，高阶项的贡献增大，并且可以导致易磁化方向与晶体 c 轴方向有一夹角 θ，见表 15-3。

图 15-18 给出了 Cadogan 等人(1988)通过实验得到的 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的各向异性常数对温度的依赖关系[若面各向异性不忽略,图 15-18 中的常数 K_i' 也包括在式(15-22)中,详见 Cadogan 等人的论文(1988)]。从图上可以看到,自旋重取向温度 $T_{SR}=135K$,与 K_1 变号的温度非常接近。

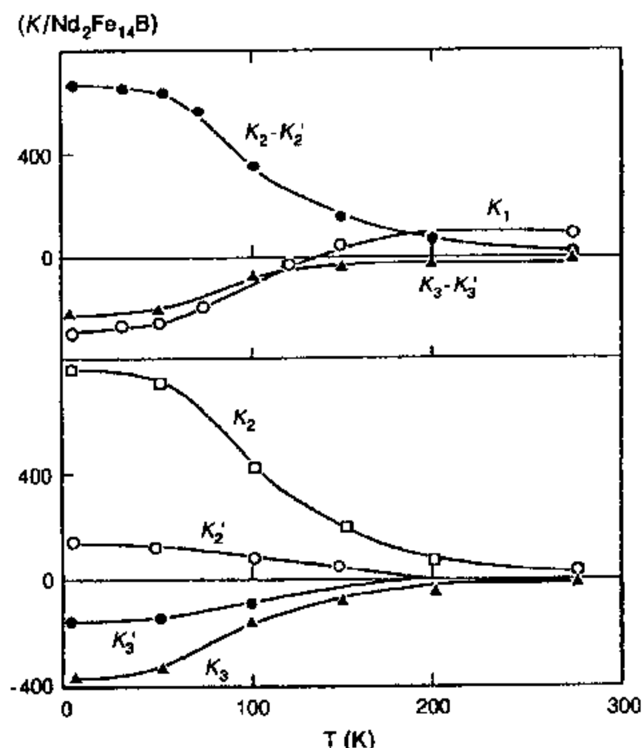


图 15-18 $Nd_2Fe_{14}B$ 的各向异性常数 K_i 在不同温度下的实验值。引自 Cadogan 等(1988)

将式(15-3)和式(15 35)中的哈密顿量合并,再将某一给定温度下合并后的哈密顿量对角化,从而计算出 R 次晶格的能量本征值 E_n[1]。这样可以得到磁化强度与温度的关系和磁化强度与外磁场的关系。利用得到的能量本征值计算配分函数 Z_R,再通过关系式 $F_R=k_BT\ln Z_R$ 可求得 R 次晶格的自由能。铁次晶格的自由能表达式比较简单,由各向异性能 $K_{1,Fe}\sin^2\theta$ 和分子场对应的项组成[见式(15-3)]。由 R 次晶格和铁次晶格的自由能相加得出系统的总自由能,通过求总自由能的极小值,可以得到任意给定温度下的磁结构。该计算过程相当冗长,在此不做叙述,详见 Cadogan 等人(1988)、Coey 等人(1989)、Radwanski 和 Franse(1988)以及 Yamada(1988)等人发表的论文。

• p. 479 •

我们已利用 15.2.2 节中讨论过的简单的双次晶格模型分析了 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的居里温度。在 R-R,R-Fe 和 Fe-Fe 三种磁耦合中,前者最弱,可以忽略掉[式(15-13)中的 $N_{BB}=0$]。由于在 $R_2Fe_{14}B$(R=La,Lu 或 Y)化合物中 $T_c=C_AN_{AA}$,因此式(15-13)中的 C_AN_{AA} 这一项可用实验上测到的 $Y_2Fe_{14}B$ 化合物的居里温度值来代替,这样整个 $R_2Fe_{14}B$ 系列的 T_c 便可简单地由(15-13)式得到。图 15-19 中的虚线表示利用耦合常数 $J_{AB}(J_{RFe})=$

1) 原文误为自由能 F_R。——译者注

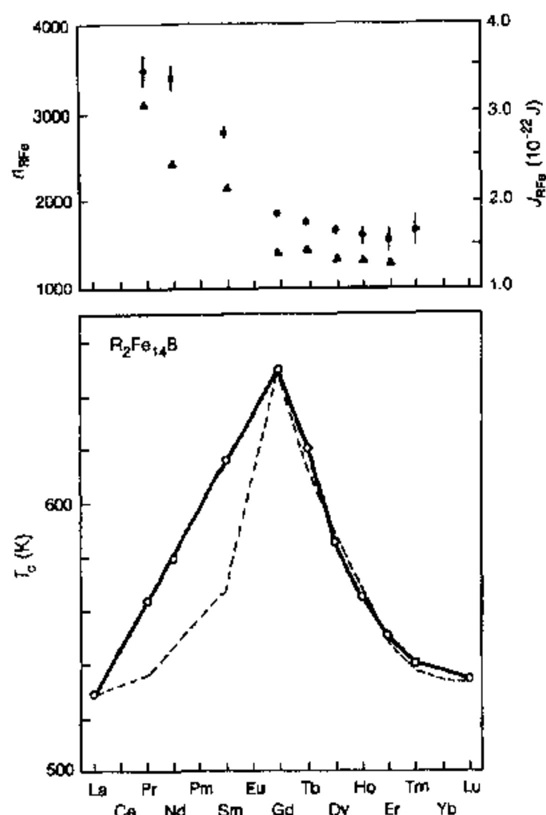


图 15-19 $R_2Fe_{14}B$ 的居里温度(底部)和交换常数(上部)。虚线为由常数 J_{RFe}所得到的平均场计算结果。n_{RFe}值(●)取自 Belorizky 等(1987), J_{RFe}值(▲)取自 Sinnema 等(1984)

$-1.42\times10^{-22}J$ 计算出的结果;使 J_{RFe}在整个镧系中变化便可得到图 15-19 中的实线部分。Belorizky 等人(1987)采用 5d 电子做媒介的间接 4f-3d 耦合方式,讨论了两个次晶格之间的耦合常数随稀土原子序号增加而降低的原因,因为 4f-3d 耦合作用在整个镧系中的变化非常大。

15.3.1.3 $Nd_2Fe_{14}B$ 型永磁体的制造方法

图 15-20 给出了 $Nd_2Fe_{14}B$ 永磁体的几种普通制造方法。方法 A 和 B 是已成熟的可用来制造高性能磁体的粉末冶金法。其中方法 B[参见 Ormerod(1985)]还利用了大多数稀土过渡族化合物在室温下迅速大量吸氢的特性(参见本卷的第 13 章)。

· p. 480 ·

由吸氢引起的体积急剧膨胀必然会使材料粉化,再配合使用研磨机或气流磨,能有效地制造 Nd-Fe-B 细粉,这种材料的吸氢粉化过程被称为氢脆(HD)。$Nd_{16}Fe_{76}B_8$合金铸锭被粗破碎后,室温下在大约 1bar 压力的氢气气氛中可氢脆成较细的粉末。具体过程为:首先,富钕相吸收约 0.4wt.%的氢;然后 $Nd_2Fe_{14}B$母相大量吸氢。细粉经研磨后,进行取向、压实和真空烧结。在真空烧结过程中既可除去材料中的氢,同时又能形成具有细晶粒的致密体(McGuiness 等)。若干研究者所做的详细研究结果表明,烧结过程中氢的解吸过程分三个阶段:首先在大约 200℃时 $Nd_2Fe_{14}B$ 母相释放出氢气,随后在 250℃及 600℃时富钕相释放出氢气(见 1991 年 Buschow 的综述)。

Nd-Fe-B 合金在氢气气氛中而不是在真空中加热时,材料与氢可发生歧化反应,这种歧化反应形成了 Fe,Fe_2B 及 $NdH_{2.9}$。如果再于 800—1000℃的温度范围内进行真空退火,$NdH_{2.9}$相可释放出氢气、转变成 Nd 金属,然后再与 Fe 及 Fe_2B 反应形成细晶粒的 $Nd_2Fe_{14}B$。全过程被称为 HDD,其示意图见图 15-21(McGuiness 等,1990a,b;Takeshita 和 Nakayama,1990)。

· p. 481 ·

我们在这里有必要讲一下对方法 A 和 B 中初始铸锭成分所做的研究工作。为改善 $Nd_2Fe_{14}B$ 的内禀磁性,众多研究者进行了各种元素的替代研究,1988 年 Buschow 的综述报告中详细描述了这类研究。例如在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中用 Dy 替代部分 Nd 并用 Co 替代部分 Fe (即双重替代),可使矫顽力温度系数提高、居里温度增加。但是大多数这类替代的缺点是降低了饱和磁化强度、增加了材料的成本,因为 Dy 和 Co 等的价格分别比 Nd 和 Fe 高得

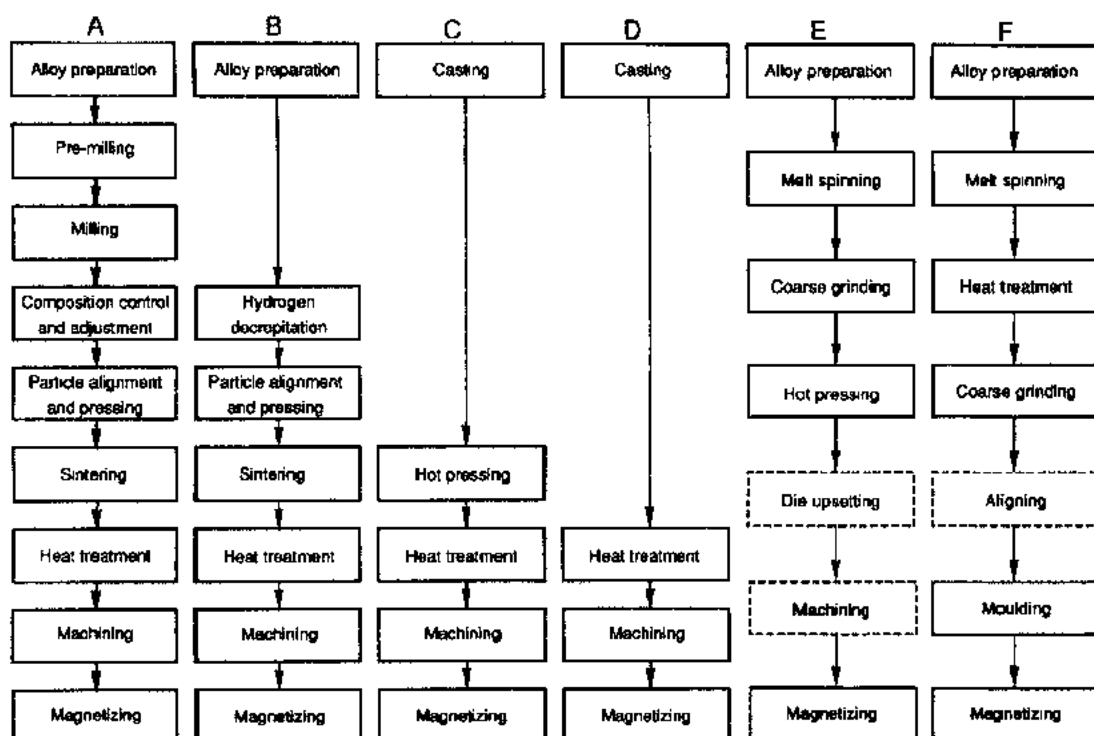


图 15-20　不同类型稀土永磁体的制造流程图

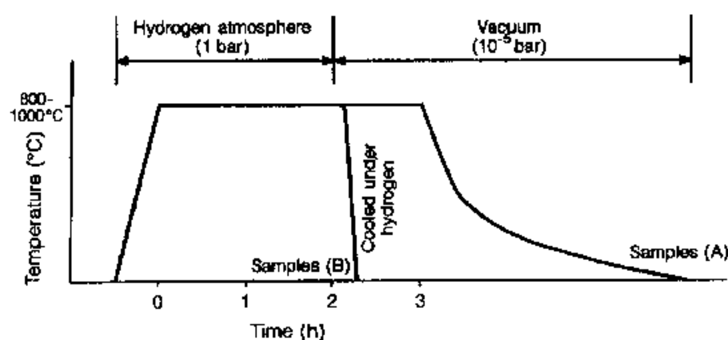


图 15-21　HDD 过程图。样品 A 为具有高矫顽力的较佳晶粒的 $Nd_2Fe_{14}B$，而样品 B 则为 $NdH_{2.6}$，b. c. c. Fe，Fe_2B 和 $NdFe_4B_4$ 的混合物[引自 McGuiness 等(1990b)]

多。在用元素替代研究的同时，也尝试了加入添加物的研究，比如通过少量的 Ga、Al 和 Nb 添加来探讨改变烧结磁体微结构的可能性。由这些添加物引起的微结构的改变既可提高矫顽力又不牺牲较多的磁化强度，这种少量添加也不会使生产成本高到无法接受的程度。如 Co 和 V 或 Mo 的双重添加就达到了这个效果(Sagawa 等，1990；Hirosawa 等，1990，1991)。图 15-22 给出了 Hirosawa 等人的结果。Sagawa 等人的研究结果表明，添加 V 明显改善微结构，并使晶界区域不再出现 $NdFe_4B_4$。对微结构的改善体现在有细小的均匀分布的 $V_{3-x}Fe_xB_2$ 产生，这些细小沉积物可以在烧结的过程中抑制 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒长大。因此，可提高烧结温度以便使 Nd，Fe 及 $NdFe_4B_4$ 能够更加完美地形成 $Nd_2Fe_{14}B$。这使

得烧结磁体具有更高的矫顽力及更好的耐蚀性。

· p. 482 ·

图 15-20 中的方法 C 回避了粉末冶金方法(Nozières 等,1988;Shimoda 等,1989)。由该方法得到的磁体是各向同性的,其磁能积大大低于通过方法 A 和 B 制造出的磁体;方法 D 更为简便,该方法得到的 NdFeB 合金的磁能积太小,不具实用价值,但非常适合于制造含有添加物的 PrFeB 合金(Shimoda 等,1989),据报道磁能积可达 145kJ/m³。

图 15-20 所示的方法 E 中用到了曾在 15.5.1 节中提到过的快淬方法。快淬粉(MQ 粉)可在市场上买到。在大约 750℃对粉末进行热压可得到非常致密的磁体,虽然晶粒有所长大,但矫顽力仍很高(Lee,1985;Lee 等,1985)。磁能积的典型值为 100kJ/m³ 左右,也有磁能积超过了 120kJ/m³ 的报道。热压后再冷压,可得到具有织构的磁体,其易磁化方向与加压方向平行。这样得到的磁体剩磁很大,因此磁能积较大(超过 300kJ/m³)(Croat,1988)。

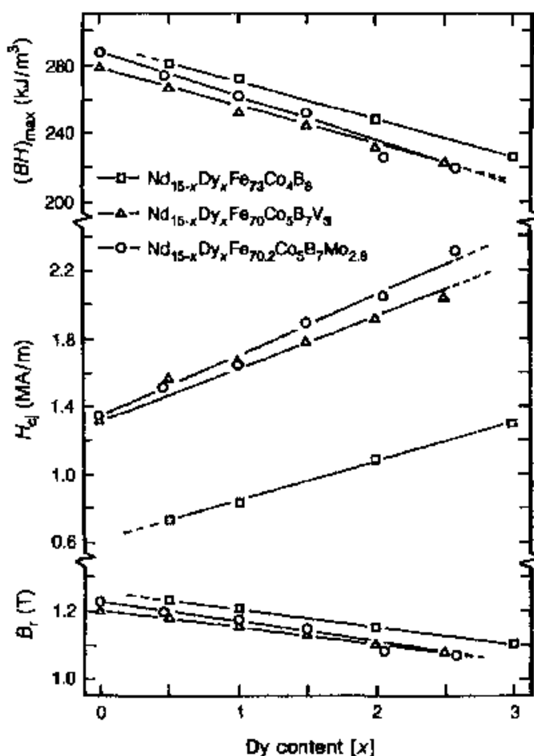


图 15-22 添加了几种有助于提高 NdFeB 合金磁性能的元素后,磁体的磁能积、矫顽力和剩磁。引自 Hirosawa 等(1991)

图 15-20 所示的方法 F[1] 为:将快淬得到的最佳性能的 NdFeB 粉,通过喷射或压模与黏结剂混合而成。由于 NdFeB 所占的体积百分比小,因此磁体的磁能积不高。这种黏结磁体的主要优点是直接做成了磁体最终所需的形状,并且尺寸公差小。

· p. 483 ·

15.3.1.4 $Nd_2Fe_{14}B$ 型磁体的矫顽力机制

由钉扎模型和形核模型可导出类似的经验关系式,如式(15-45)。因此便出现了一个问题,即在式(15-45)基础上所做的实验数据分析究竟应该被认为是符合钉扎机制呢?还是应该被认为是符合磁化不均匀区域中的反磁化畴的形核机制呢?在磁化不均匀的区域中,磁晶各向异性被减小到原来的 α,反磁化畴易形成(Hirosawa 和 Sagawa,1987;Durst 等,1987;Pinkerton,1986;Tang 等,1991)。所幸的是这两种模型已经能够区分,即通过对式(15-45)中的微结构参数 α 和 N_{eff} 进行定量测量,然后再将计算结果与形核机制或钉扎机制的预期值相比较。在这方面重要的实验数据为矫顽力随温度和随外磁场方向的变化关系。

1) 原文误为 E。——译者注

大多数 $Nd_2Fe_{14}B$ 型永磁体在某一外磁场 H_{ex} 中磁化时会得出一个小磁滞回线，对应的矫顽力如图 15-15 所示。当外磁场较低时，矫顽力就已经很大，在远低于感生矫顽力的外磁场中就可达到技术饱和，这在钉扎机制中是不可能的。

此外，形核模型可以给出 NdFeB 型磁体的 H_c 随温度变化的满意的解释。当我们将式(15-45)重写为

$$\frac{H_c}{M_s} = 2\alpha \frac{K_1}{M_s^2} - N_{eff} \qquad (15\text{-}48)$$

时，会发现，几乎在任意温区都符合所期待的线性关系（见图 15-23），并且得到的形核区宽度与烧结磁体的电子显微镜所得的结果一致（Kronmuller 等，1988；Kronmüller，1991）。

• p. 484 •

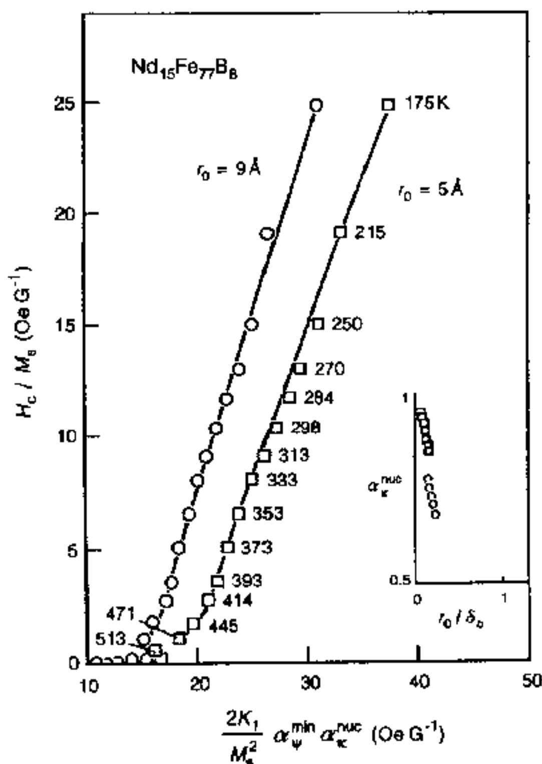


图 15-23 商品 NdFeB 磁体的 H_c/M_s 对 $2K_1\alpha/M_s^2$ 曲线。磁性非均匀区宽度由 $\alpha=\alpha_K \cdot \alpha_\psi$ 所描述。引自 Kronmüller 等(1988)

现在我们分析图 15-23 中的曲线，具体地研究局域杂散场的作用。将 H_c/M_s 对 $2K_1\alpha/M_s^2$ 曲线的线性部分外推，得到 N_{eff} 值大约为 1 或更大。这是由于存在非磁性杂质团或晶粒形状的严重不规则所造成的。局域杂散场会使磁矩发生反转，进而降低 H_c。因此，若 $Nd_2Fe_{14}B$ 中没有非磁性晶粒、$Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒表面光滑并由一层均匀的非磁性富钕相将晶粒彼此分开时，烧结磁体的 H_c 会显著提高。这也许可以解释为什么 NdFeB 合金的 H_A 值较低但许多掺杂（如 15.3.1.3 节中所述）能够提高其 H_c 值。关于烧结磁体中 H_c 提高与微结构改变之间的关系已有报道，如掺 Ga 和 Al（Fidler 等，1990；Knoch 等，1990；Kronmüller，1991）以及掺 V，Mo 或 W（Sagawa 等，1990；Hirosawa 等，1990；Rodewald 和 Schrey，1990）。Hütten 和 Haasen（1991）用场离子显微镜研究了快淬 NdFeB 磁体，所得结果符合形核模型。同时，他们还发现尤其在最佳淬火条件下得到的快淬带中，微结构参数 α 和 N_{eff} 之间存在着一个使矫顽力达到最大值的最佳点。

有些作者通过有效激活体积 v 来研究矫顽力。有效激活体积被定义为畴壁移动过程中一次单独跳跃所涉及到的体积（Givord 等，1987，1988，1990；Liu 和 Luo，1991）。从磁化强度随时间的变化关系及磁化率不可逆部分的测量结果可以得到有关激活体积的实验信息。通常矫顽力与 $1/v$ 成正比，详见原文。

15.3.2 $Nd_2Fe_{14}C$ 类型的材料

形成 $R_2Fe_{14}C$ 化合物比形成 $R_2Fe_{14}B$ 化合物复杂得多，Liu 等人（1987）的研究结果表明，熔铸后的合金中通常不存在 $R_2Fe_{14}C$ 相，$R_2Fe_{14}C$ 相是较低温度下退火时通过包晶反

应生成的，即 $R_2Fe_{17}C_2$＋RFeC⇔$R_2Fe_{14}C$。铸锭的初始相之一是含碳的间隙式固溶体 R_2Fe_{17}，该相将在 15.3.5 节中做详细讨论。由于这个初始相 $R_2Fe_{17}C_x$ 在退火过程中的变化在某种程度上比上面反应式中的变化要复杂得多，并且反应的产物多为两相而不是一相。对于镧系中不同的元素 R，不同的非 RFeC 相也会产生。

• p. 485 •

$R_2Fe_{14}C$ 化合物通过固态反应转变成初始相 $R_2Fe_{17}C_x$ 的分解温度随 R 元素的不同而不同(Eisses 等，1991)，如图 15-24 所示。由于这类体系在 800℃以下的形核或生长速率非常低、或者兼而有之，所以由图 15-24 的结果很容易地理解在固化和随后的冷却过程中，当 R＝La，Ce，Pr 和 Nd 时将不形成 $R_2Fe_{14}C$ 相或仅仅生成很少量的 $R_2Fe_{14}C$ 相；尤其是 $La_2Fe_{14}C$ 和 $Ce_2Fe_{14}C$，即使退火也无济于事。应该强调的是，$R_2Fe_{14}C$ 化合物在低温下是稳定的，只是形成 $R_2Fe_{14}C$ 相的过低速率阻碍了体系中 $R_2Fe_{14}C$ 相的形成。合金制备方法的不同会对 $R_2Fe_{14}C$ 的形成速率产生强烈的影响，比如先快淬、后退火就能比较容易地经非晶态制备出 $Nd_2Fe_{14}C$(Coehoorn 等，1988)。不同研究者的实验动力学条件是不同的，因此尽管 Gueramian 等人(1987)得到了大多数的 $R_2Fe_{14}C$ 化合物但没能合成出 R＝La，Ce 和 Nd 的，而 Marusin 等人(1985)及 de Mooij 和 Buschow(1988)却分别地成功制备出了 $La_2Fe_{14}C$ 和 $Nd_2Fe_{14}C$ 化合物。

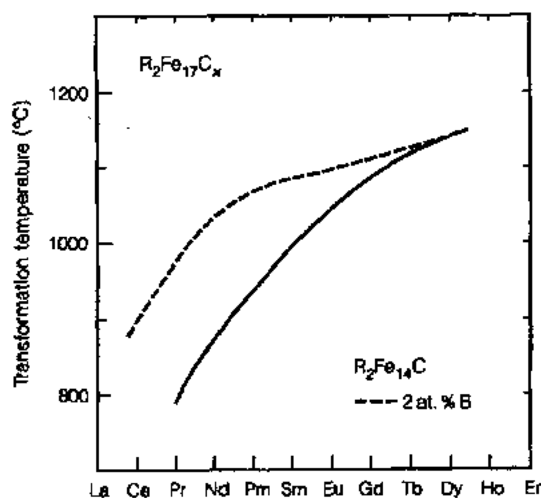


图 15-24 $R_2Fe_{14}C$ 的不同稀土元素的分解温度。图中同时给出了 2%B 替代 C 后的结果。引自 Eisses 等(1991)

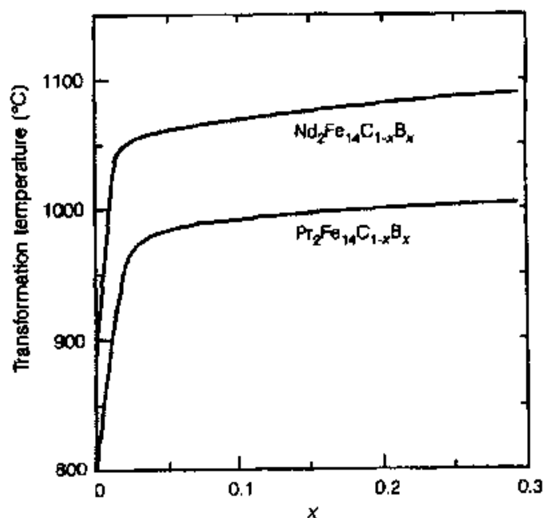


图 15-25 $Nd_2Fe_{14}C_{1-x}B_x$ 的分解温度。引自 Eisses 等(1991)

除 R，Fe 和 C 以外，其他元素的加入会使生成 $Nd_2Fe_{14}C$ 型相的固态反应温度改变，特别是 Mn 和 B 可大大提高反应温度，掺 B 的结果见图 15-24。图 15-25 给出了 $Nd_2Fe_{14}C_{1-x}B_x$ 的反应温度对 B 含量的依赖关系(Eisses 等，1991)。由于少量的 B 就已经将 $Nd_2Fe_{14}C_{1-x}B_x$ 相的稳定温度提高，因此，B 含量很低的合金其退火温度也能提高，这对于该相形成的动力学条件非常有利。即使不考虑这个温度变化，B 的存在也促进了四方相的形成，这是因为在相同的低温退火条件下，合金中四方相的生成数量大大增多(Grieb 等，

1991)。添加物(Mn 和 B)的主要作用就在于,在适当的实验条件下能够得到像 $Ce_2Fe_{14}C$ 和 $Pr_2Fe_{14}C$ 这样的单相化合物。

· p. 486 ·

$R_2Fe_{14}C$ 化合物的磁性与 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的磁性几乎相同,其居里温度及饱和磁化强度比硼化物略低,磁晶各向异性比硼化物稍高一些(见表 15-4)。

表 15-4　四方相 $Nd_2Fe_{14}C$ 型化合物的磁性。

T_c 居里温度,T_{SR}:自旋重取向温度,J_s:磁极化强度,M_s:饱和磁化强度,H_A:各向异性场。

其中 J_s 和 μ_0H_A(300K)的数据由样品 $R_2Fe_{11.1}C_{1.1}$ 测量结果给出。引自 Buschow(1991)

$R_2Fe_{14}C$	T_c (K)	T_{SR} (K)	J_s(300K) (T)	M_s(4.2K) (μ_B/f. u.)	μ_0H_A(300K) (T)	μ_0H_A(4.2K) (T)
R=Ce	345	—		23.9		
R=Pr	513		(1.27)	34.8	(14.8)	
R=Nd	532	120	(1.41)	41.4	9.5	
R=Sm	580		(1.41)	30.2	(8.5)	
R=Gd	630		(0.73)	18.1	3.5	2.0
R=Tb	585		(0.58)	12.0	(19.4)	40
R=Dy	555		(0.62)	10.5	(15.4)	
R=Ho	525	35	(0.73)	10.9	(8.2)	
R=Er	510	310	(0.95)	12.5		
R=Tm	500	300		18.4		
R=Yb	495					
R=Lu	495		(1.16)	27.2	3.1	2.5

通过控制合金铸锭中高温相向低温相 $R_2Fe_{14}C$ 的转变,可形成具有小颗粒的微结构;反过来也可以说在 Nd-Fe-B 系统中 2∶14∶1 相在熔化温度附近能形核长大,但易形成具有大晶粒的微结构。Nd-Fe-C 系统中的 2∶14∶1 相在低于 T_t 的温度范围内才能形核长大。因此,微结构更容易控制,并能按模型制造出同样的烧结磁体(Eisses 等,1991),这一点正是早期研究的兴趣所在。图 15-26 所示的结果可以说明退火温度对铸锭中矫顽力变化的影响。尽管磁体是各向同性的,但这类材料的优点在于制造方法简便(图 15-20 中的方法 D),无需粉末冶金法或快淬。由方法 D 制备的磁体的

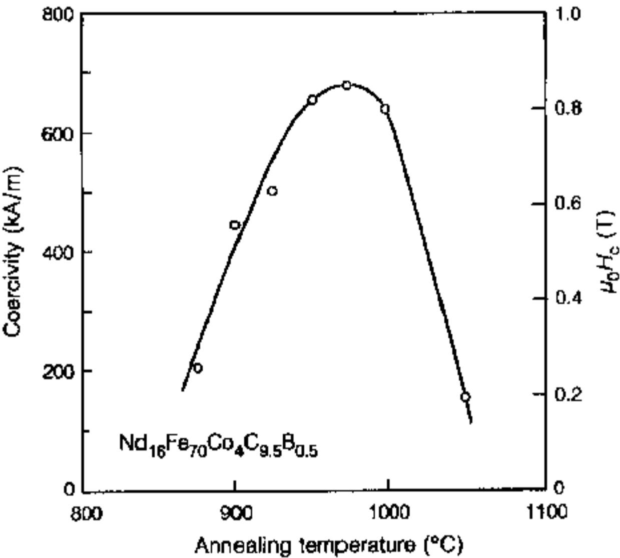


图 15-26　$Nd_2Fe_{14}C$ 化合物铸锭的矫顽力与热处理温度的关系。引自 De Mooij 等(1992)

磁滞回线如图 15-27 所示。

· p. 487 ·

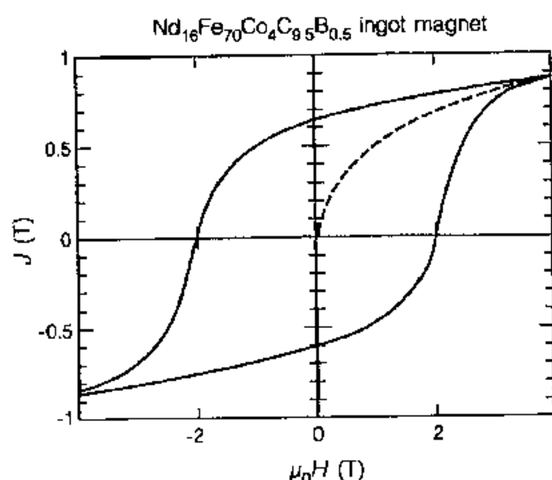


图 15-27 $Nd_2Fe_{14}C$ 铸锭磁体的磁滞回线。引自 De Mooij 等(1992)

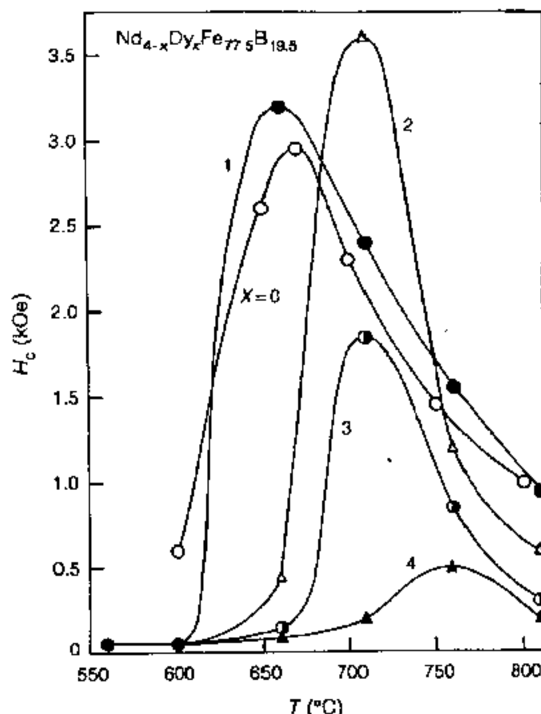


图 15-28 Fe_3B 基材料的矫顽力与热处理温度的关系。引自 Shen 等(1991)

15.3.3 Fe_3B 基合金

Fe_3B 是亚稳相，并且仅能通过快淬方法制备。由于在 Fe-B 相图上该化合物不是一个平衡相，所以当加热到足够高的温度时它将转变成稳定的平衡相。Fe_3B 稳定相的转变温度高于 1000K。在较低的温度下不发生任何转变，因此可以在低于居里温度的温度下使用，其居里温度接近 800K。

· p. 488 ·

纯的 Fe_3B 基合金不适合用做永久磁体，因为其磁滞现象很不显著。当在合金中添加少量稀土元素时能具有硬磁性，但必须对快淬带进行短时间的热处理(Coehoorn 和 de Waard，1990；Shen 等，1991)。从图 15-28 中可看到存在一个最佳退火温度。在退火过程中，快淬亚稳合金结晶并形成一种微结构，该微结构是在 Fe_3B 基体上均匀分布着 $R_2Fe_{14}B$ 的细微晶粒。图 15-29 中给出的数据表明这种材料的饱和磁化强度为 $B_S=1.6T$；剩磁为 $B_r=1.2T$，这个剩磁比 MQ 磁粉的剩磁($B_r\approx0.8T$)高得多。其矫顽力取决于 R 含量及退火温度，典型值约为 250kA/m。所有的 Fe_3B 基材料都是磁各向同性的。由于矫顽力值较低，磁能积($\approx100kJ/m^3$)远低于快淬 $Nd_2Fe_{14}B$ 的磁能积。Fe_3B 基合金的优点在于稀土含量很低，从而价格低廉，并且由于它不存在富稀土的晶界相，抗蚀性又极佳。Fe_3B 基材料的缺点为矫顽力相对较低，这就使它们只能用做条形或环形磁体。

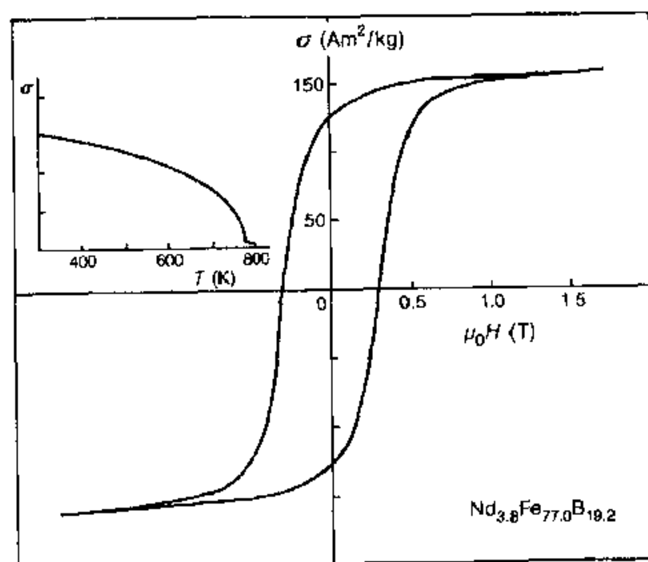


图 15 29 于 650℃热处理 30min 的 Fe_3B 基合金快淬带的磁特性

· p. 489 ·

15.3.4 $SmCo_5$和 Sm_2Co_{17}类型的材料

15.3.4.1 结构与相

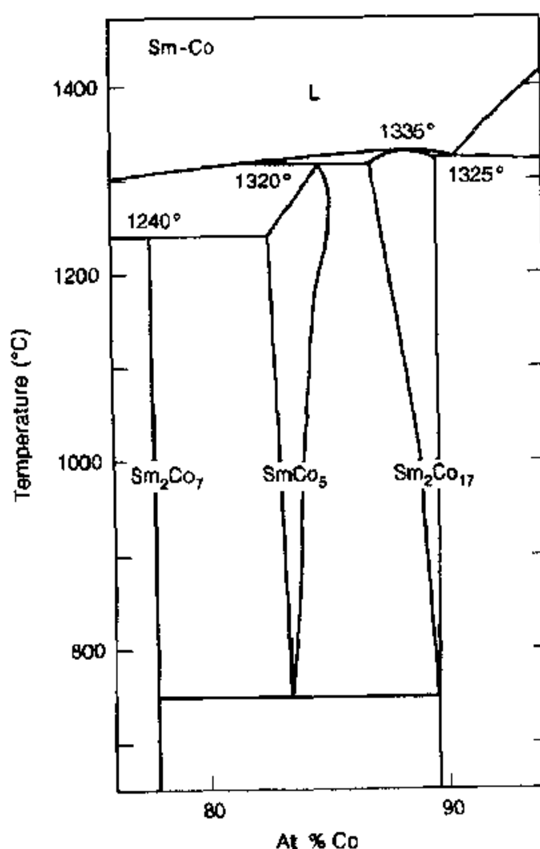


图 15 30 Sm-Co 相图

Sm-Co 永久磁体分 $SmCo_5$ 基和 Sm_2Co_{17}基两种类型。图 15 30 给出了 Sm-Co 相图。除 $SmCo_5$和 Sm_2Co_{17}外，多数二元 Sm-Co 相无固溶区。$SmCo_5$和 Sm_2Co_{17}这两种化合物存在单相区，这也许是因为：一对哑铃对的 Co 原子能够取代结构中的一个 Sm 原子；反之亦然。该特性可借助图 15-31 来说明，即当用哑铃对的 Co 原子有序替代 $SmCo_5$结构中的某一 Sm 原子位时，就可以得到 Sm_2Co_{17}结构。相图上另一个重要的特性为 $SmCo_5$在略低于 800℃时将共析分解为 Sm_2Co_7和 Sm_2Co_{17}，这意味着 $SmCo_5$永磁材料在室温下为亚稳态。室温时如果反应是可行的，那么可以认为 $SmCo_5$将自发地转变成与之相邻的两种化合物 Sm_2Co_7和 Sm_2Co_{17}。实际上，$SmCo_5$中原子的长程扩散(该长程扩散是分解成 Sm_2Co_7和 Sm_2Co_{17}两相的必要条件)在大约低于 700℃时就已经可以忽略，因此通常 $SmCo_5$型磁体在烧结后恰当地冷却至室温，就足以充分抑制分解反应。如图 15-32 所示，用其他元素来替代

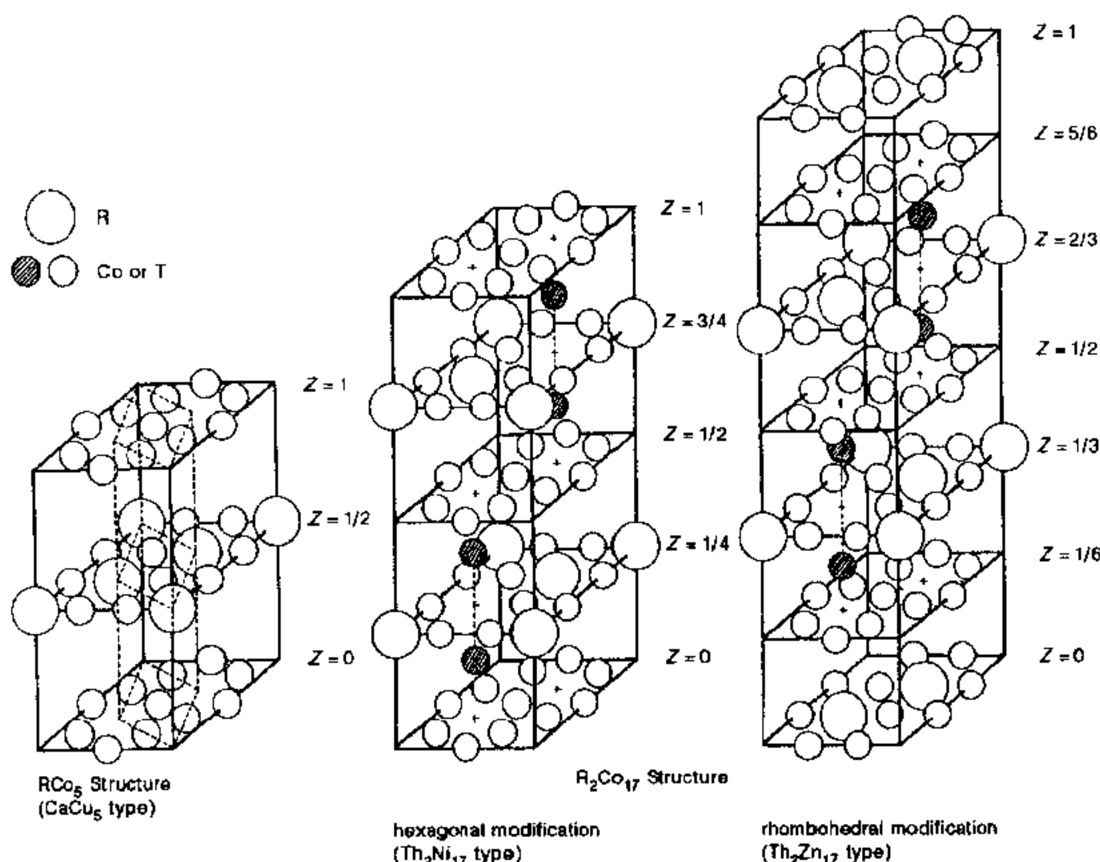


图 15-31　RCo_5和两种 R_2Co_{17}化合物的晶体结构。引自 Kumar(1988)

Co 也可以改变分解温度。对于 $CaCu_5$相来说，1∶5 的理想配比仅适用于轻稀土元素，而对于从 R－Gd 至 R－Lu 的重稀土元素，化学配比将逐渐变为 1∶6。

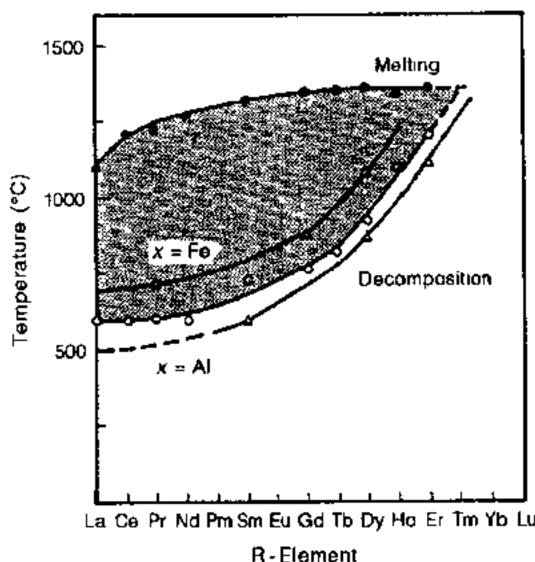


图 15-32　替代对 $CaCu_5$型 R-Co 化合物分解温度的影响。其中 $x=3$ at. %

• p. 490 •

15.3.4.2　磁性能

图 15-33 对不同 R-Co 化合物的磁有序温度进行了比较，从图中可见 T_c 随 R 元素变化曲线上的尖峰随着 Co 含量的增加而逐渐消失。通过双次晶格模型及 15.2.2 节中所概述的方法对居里点数据所作的分析表明，从 RCo_2结构到 R_2Co_{17}结构，Co 次晶格之间耦合的相对贡献大大增强；而在同样的意义上 R 次晶格与 Co 次晶格之间的耦合却增加不多。借助于高场测量所做的详细研究表明，后一种情况的原因部分在于耦合常数 J_{CoR}[式(15-1)－(15-13)]的绝对值随 Co 含量的增加而降低。

由于Ce原子的变价，当它与3d元素相结合时便表现为近四价(Lemaire，1966)，这就导致了所有Ce的化合物的磁有序温度都低于相邻稀土化合物的，如图15-33所示。当用比较便宜的铈合金(镧与铈的廉价混合物)做永磁材料时，将会牺牲磁有序温度。

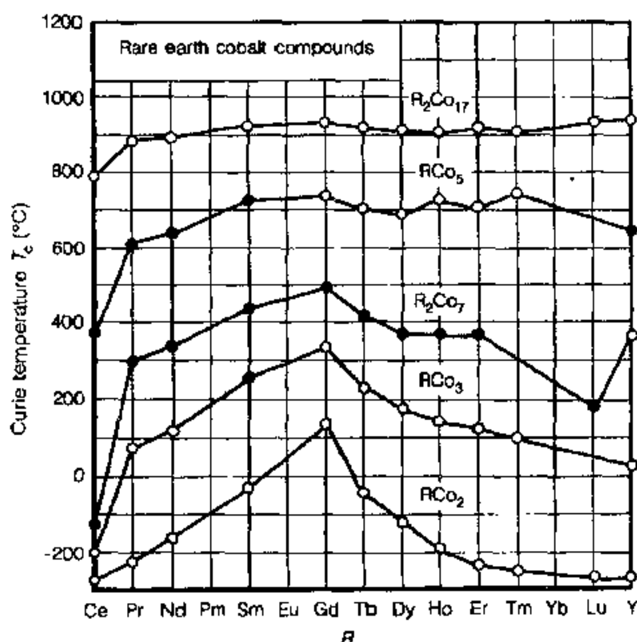


图15-33　R-Co化合物的磁有序温度。引自Salmans等(1968)

由于次晶格之间的耦合常数J_{CoR}为负值，从式(15-5)可以得出：轻稀土次晶格与Co次晶格之间为平行耦合($g_B=g_R<1$)，而重稀土次晶格与Co次晶格之间则为反平行耦合($g_B=g_R>1$)。因此，LR-Co化合物的室温磁化强度高于HR-Co化合物的，这样，只有轻稀土化合物适合用做永磁材料。

与15.3.1节中所描述的R-Fe-B材料一样，R-Co化合物的各向异性由3d次晶格和R次晶格的贡献组成。在RCo_5化合物中3d次晶格为强单轴各向异性($K_1>0$)，在YCo_5和$LaCo_5$化合物中表现出近15kA/m的各向异性场；相反，在R_2Co_{17}化合物中3d次晶格为面各向异性($K_1<0$)。因此，纯的R_2Co_{17}化合物不适合用做永磁材料。这种面各向异性通常来源于R_2Co_{17}结构中的哑铃对Co原子(见图15-31)，在RCo_5结构中则不存在这种哑铃对Co原子。然而当我们将$CaCu_5$相的单相区向高的Co含量方向扩展时，这种哑铃对Co原子(此时以无序的形式存在)的不利影响也会表现出来。这一点可由图15-34说明，图中的分子式的书写方式显示了某些稀土位被哑铃对Co原子所替代。

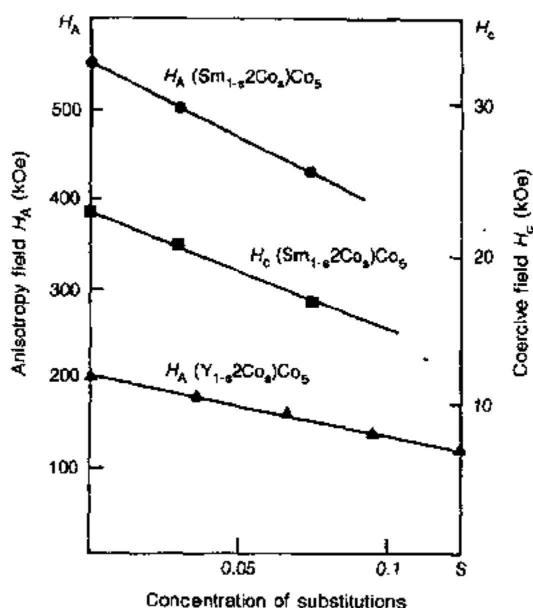


图15-34　RCo_5化合物的各向异性场与成分的关系。引自Deporttes等(1976)

• p. 491 •

RCo_5和R_2Co_{17}化合物的各向异性主要来源于稀土次晶格。这种各向异性的起源和它的相对大小可以再次利用晶场理论(15.2.4节)来讨论，与对$R_2Fe_{14}B$化合物的各向异性所作的讨论类似。在RCo_5和R_2Co_{17}化合物中，主要是A_2^0参数通过式(15-29)来决定稀土次晶格的室温各向异性的强弱。

• p. 492 •

K_1表达式[式(15-29)]中的二阶项可看

作是4f电子电四极矩$Q_{4f}=\alpha_J\langle r^2\rangle\langle O_2^0\rangle$和4f电子所处的电场梯度之间的相互作用能，电场梯度是由晶场产生的，并与A_2^0成正比。稀土原子核处的电场梯度同样也由这个晶场产生，该电场梯度通常被表示为V_{zz}，它与核四极矩也发生类似的相互作用，它可通过稀土Mössbauer谱及核磁共振实验来确定。我们可以推测V_{zz}正比于A_2^0。根据15.2.4节中的能带计算方法，Coehoorn(1991)给出了以下结论：对于R_2T_{17}(T=3d)型稀土化合物来说，当A_2^0用Ka_0^{-2}表示，并且V_{zz}用10^{21} Vm^{-2}表示时，可得$A_2^0/V_{zz}=-46\pm3$；利用这个关系式以及所得到的V_{zz}的不同实验值，可以很方便地用来讨论R-3d金属间化合物中稀土次晶格各向异性的强弱。V_{zz}的计算值和实验值在图15-35中进行了比较，下面的横坐标对应于$A_2^0=-46V_{zz}$。从图15-35中可以得到两个重要特征：

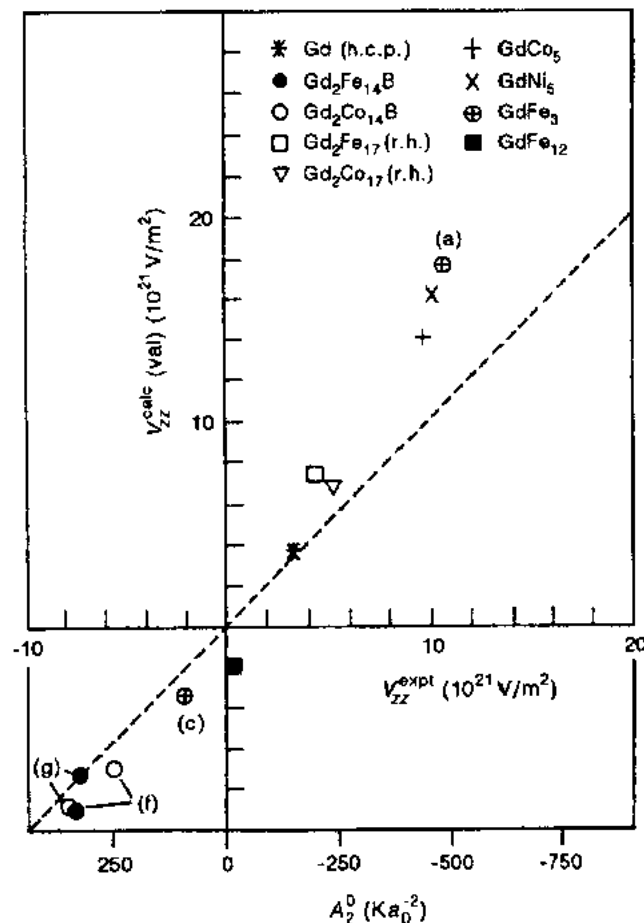


图15-35　稀土位处的电位差V_{zz}。其中V_{zz}(exp)为^{155}Gd的Mössbaner谱结果；V_{zz}(val.)为能带计算结果。下端标度代表二阶晶场参数，由$A_2^0\approx-46V_{zz}$给出

(1) RCo_5和R_2Co_{17}型化合物中的A_2^0的符号与$R_2Fe_{14}B$型化合物中的不同。这意味着对RCo_5和R_2Co_{17}型化合物来说，为了具有单轴各向异性或使$K_1>0$[见式(15-29)]，稀土元素的α_J必须小于零。

(2) RCo_5型化合物中A_2^0的绝对值与$R_2Fe_{14}B$型化合物中的相当，而R_2Co_{17}型化合物中A_2^0的绝对值却低得多。这意味着R_2Co_{17}化合物中稀土次晶格的各向异性小于RCo_5和

$R_2Fe_{14}B$，再加之 R_2Co_{17}型化合物中 Co 次晶格为面各向异性，化合物的总各向异性倾向于易面。

• p. 493 •

15.3.1 节中已经指出，由于 Stevens 算符 $\langle O_n^m \rangle$ 的期待值强烈地依赖于温度，所以随温度的升高，稀土次晶格各向异性的降低要比 3d 次晶格各向异性降低得快，尤其是高阶项的贡献降低得更快[见式(15-46)和(15-47)]。因此在高温时 Co 次晶格的各向异性占优势(其易磁化方向在 RCo_5中平行于 c 轴，在 R_2Co_{17}中垂直于 c 轴)，而在低温时稀土次晶格的各向异性将起主导作用。不同各向异性贡献的相互竞争，会导致 RCo_5 和 R_2Co_{17}化合物的易磁化方向随温度的变化而改变，如图 15-36 所示。详阅 Greedan 和 Rao(1973)以及 Buschow 等人(1974)发表的论文。

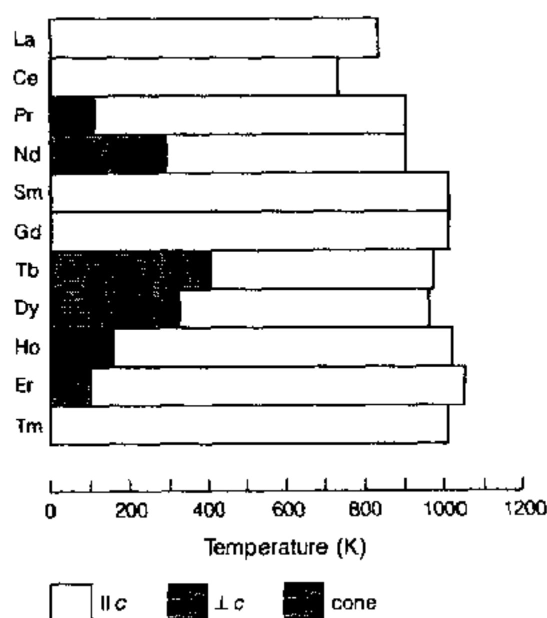


图 15-36　RCo_5化合物在不同温度下的磁结构

大多数研究旨在用其他元素替代 R_2Co_{17}化合物中的部分 Co，从而提高材料的硬磁性。众所周知，硬磁性能的提高通常与结构中择优占位有关，当替代元素优先占据哑铃对的 Co 原子位时，能显著削弱 Co 次晶格的面各向异性。Strnat(1988)和 Kumar(1988)对这方面的研究作了综述。

15.3.4.3　$SmCo_5$和 Sm_2Co_{17}基永磁体

$SmCo_5$基永磁体的主要制造方法与 15.3.1.3 节中所描述的 $Nd_2Fe_{14}B$ 的制造方法没有太多的区别，主要为液相烧结。为了达到高密度，磁粉冷压成坯后，在高纯度的惰性气体气氛中于略高于 1100℃的温度下进行烧结，直至达到约 95%的理论密度。当用氢气来代替惰性气体时，烧结可在较低的温度下进行。但进行氢气烧结后还需进一步的热处理，以便用真空泵将烧结磁体中所吸附的氢气抽出并排走，有关细节请参阅 Kumar(1988)的综述。

• p. 494 •

主相为 2∶17 相的磁体是利用该相存在一个单相区。在配方时我们略微少加一些 Co，即接近 $SmCo_7$。在 1200℃对 $SmCo_7$进行均匀化热处理后，便得到单相固溶体(见图 15-30)；冷却至 800℃以后就得到了硬磁相 $SmCo_5$的细小析出物，这些析出相能够起到钉扎畴壁的作用(磁体硬化过程)。工业生产上的 2∶17 型磁体的成分近似为 $Sm(Co,Fe,Cu,M)_{7.5}$，掺铁是为了提高剩磁 B_r，掺铜是为了进行沉淀硬化，掺少量其他元素(M＝Zr，Hf，Ti 或这几种元素的混合物)有助于形成沉淀硬化所需的微结构；稀土元素常选用钐，但由于钐相对稀少，因此某些产品中用铈、镨或钕与钐的混合合金。

图 15-37 给出了 Sm-Co-Cu 相图的等温截面区，该图表明随温度的降低，2∶17 相的

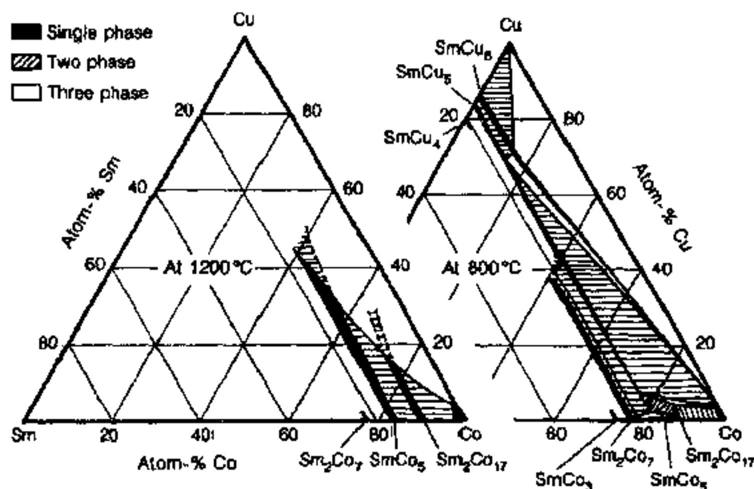


图 15-37　Sm-Co-Cu 相图的等温截面图。引自 Strnat(1988)。
注:从 1200℃到 800℃2∶17 相的固溶区减小

均匀区缩小。经低温热处理后得到的典型的微结构为网状组织,该网状组织是由一定程度上生长得很完善的细小的母相晶粒所组成,该母相在大颗粒内被一层化学配比为 1∶5 的 $CaCu_5$ 结构的晶界相所分开,并被其完全包围。在进行热处理后达到其最佳磁性能时(见图 15-38),晶粒的尺寸约为 100—200nm,典型的晶胞壁厚为 5—20nm,晶胞内部为 2∶17 菱方结构并形成孪晶,孪晶晶界位于基面上。另外,在电子显微镜下还可看见很薄的薄层,这些薄层平行于基面并穿过许多晶胞及晶界,它们属于第三相,即所谓的"片晶相"或"z-相",掺杂元素 Zr(或 Hf,Ti)的绝大部分都包含在此相中。这些片晶具有 2∶17 六角结构。在性能较好的磁体中,这三相是结晶相关的。详阅 Strnat(1988)的综述。

• p. 495 •

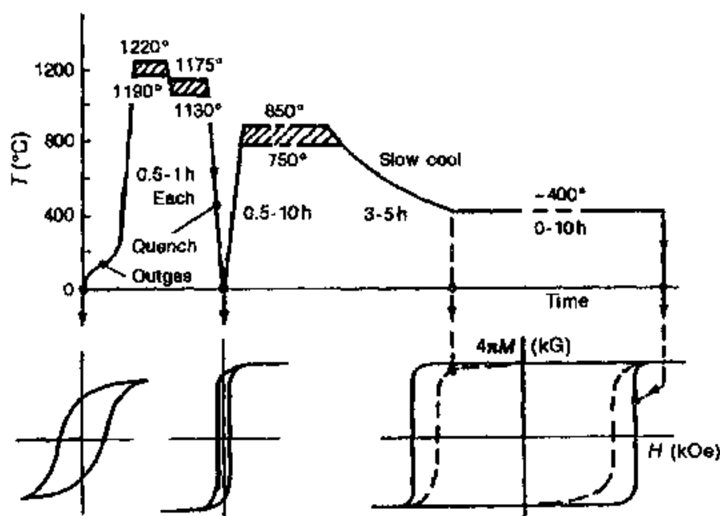


图 15-38　由 $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{7.5}$配比制造 2∶17 型磁体的典型的热处理变化图。
引自 Strnat(1988)

$SmCo_5$基永磁体的应用比 Sm_2Co_{17}基永磁体要广泛得多，其磁能积接近 180kJ/m³，矫顽力可达 2.4MA/m。这种磁体还具有高居里温度(≈750℃)，尽管矫顽力的温度系数明显低于 $Nd_2Fe_{14}B$ 基的磁体，但如果在某些高温条件下使用该种磁体，这个温度系数是足够高的。实际上，在接近 475℃时矫顽力几乎消失，这使得最高使用温度限制在 250℃以下。

$SmCo_5$磁体的性能及价格可以通过如下方式改变：用镨替代部分钐可提高剩磁和磁能积，同时成本也略有降低，但缺点是降低了矫顽力并使其温度稳定性变差；选用铈合金(La+Ce)来替代 Sm 可大幅度降低成本，但代价是降低了矫顽力及其温度系数，又降低了磁能积。

重稀土元素的磁矩与 Co 磁矩反平行耦合，因此在远低于 T_c 的温度区间(含室温)，随温度的降低，磁化强度减小。这与轻稀土 RCo_5化合物的磁化强度随温度降低而逐渐增加的规律相反。利用这一特点可以设计出在室温附近剩磁温度系数非常低的磁体(比如 $Sm_{1-x}Gd_xCo_5$)，但代价是降低了磁体的剩磁和磁能积。

用铜和铁替代 $SmCo_5$中的部分 Co，然后进行必要的热处理，可产生细小的沉积物。这样，可以将矫顽力机制从形核转变成钉扎(见 15.2.6 节)；同时，这种替代还可以降低原材料的成本。尽管降低了磁体的磁能积，但这一点对于某些应用是非常有利的。

• p.496 •

Sm_2Co_{17}基永磁体的显著优点是 3d 金属元素含量较高。这使得它具有较高的居里温度和剩磁，同时剩磁对温度的依赖也较小。经烧结后再进行均匀化热处理，矫顽力可高达 2MA/m，磁能积在 150—200kJ/m³ 之间。这使得这种磁体很适合于高温应用，使用温度上限为 350℃。

如前所述，磁体的硬磁性与 2∶17 相基体中的细小沉淀物有关，硬化沉淀可以通过用其他元素(Fe，Cu，Zr)替代部分 Co 元素实现。由于可以部分替代 Co 及较低的 Sm 含量，相对 $SmCo_5$具有明显的价格优势，因此，从实用性来看 Sm_2Co_{17}基磁体市场前景看好。不同类型牌号的磁体成分及性能可详阅 Strnat(1988)的综述。

15.3.5 含碳、氮的间隙固溶体 Sm_2Fe_{17}及相关的化合物

15.3.5.1 引言

R_2Fe_{17}是稀土原子和铁原子组成的金属间化合物，它具有很高的饱和磁化强度，遗憾的是居里温度很低。实际上，R_2Fe_{17}化合物中的铁磁矩几乎与纯铁中的磁矩大小相同，而其居里温度仅略高于室温。R_2Fe_{17}化合物不适合用做永磁材料的另一原因是其磁晶各向异性较低。但当将这类材料与碳合成为 $R_2Fe_{17}C_x$($0\leqslant x\leqslant 1.5$)的三元碳化物时，其居里温度和磁晶各向异性显著提高[见 Buschow(1991)的综述及 Li 和 Coey(1991)的文章]。Coey 和 Sun(1991)的研究表明，三元氮化物比三元碳化物更有希望成为永磁材料。本节将对三元氮化物及碳化物的形成和磁性做简要的回顾。

15.3.5.2 三元碳化物

用普通的冶金工艺可以制备三元碳化物，如用电弧熔炼稀土、铁和碳，也可以首先制

备出 R_2Fe_{17}化合物，磨成细粉后在高温下与碳氢气体化合物反应。

在 R_2Fe_{17}化合物中，碳原子占据晶体结构的间隙位置。在六角结构和菱方结构的 R_2Fe_{17}化合物中，间隙原子择优占据的位置是相似的。图 15-39 所示为靠近稀土原子的间隙位置全部被碳原子所占据(对应于 $R_2Fe_{17}C_3$)。

三元碳化物 $R_2Fe_{17}C_x$ 的磁性分为两类：对于轻稀土，其次晶格磁矩与铁次晶格磁矩平行排列；对于重稀土，其次晶格磁矩与铁次晶格磁矩反平行排列。这与前面所描述的不含碳的 R-3d 化合物的情况相同。

• p. 497 •

表 15-5 给出了 $R_2Fe_{17}C$ 化合物的实验数据。$Y_2Fe_{17}C$ 的结果可以与 Y_2Fe_{17}的数据相比较。碳含量决定了化合物的晶体结构，对于六角结构的 R_2Fe_{17}化合物，随着碳含量的增加，逐渐变为菱方结构。对于表 15-5 中列出的某些重稀土化合物，只有当碳含量大于 1 时才发生从六角(Th_2Ni_{17}型)结构向菱方(Th_2Zn_{17}型)结构的转变。这样，当比较晶胞体积时，比如将 $Y_2Fe_{17}C$ 和 Y_2Fe_{17}进行对比时，需将前者的 c 轴乘以因子 2/3。从表 15-5 列出的数据还可看到，尽管吸碳似乎没有使铁的磁矩值发生变化，但是吸碳导致了点阵显著膨胀，并使居里温度显著升高。

表 15-5 $R_2Fe_{17}C$ 和 Y_2Fe_{17}化合物的晶格常数(a,c)，居里温度 T_c，自旋重取向温度 T_{SR}和 4.2K 下的饱和磁化强度 M_s。引自 Buschow(1991)

Compound	a (pm)	c (pm)	T_c (K)	T_{SR} (K)	M_s (μ_B/f. u.)
$Ce_2Fe_{17}C$	854.0	1242.4	297	—	32.8
$Pr_2Fe_{17}C$	860.4	1246.6	370	—	—
$Nd_2Fe_{17}C$	863.0	1247.4	449	—	40.6
$Sm_2Fe_{17}C$	864.0	1247.6	552	—	34.0
$Gd_2Fe_{17}C$	862.7	1247.0	582	—	23.6
$Td_2Fe_{17}C$	860.2	1246.2	537	—	19.0
$Dy_2Fe_{17}C$	858.5	1245.4	515	—	17.0
$Ho_2Fe_{17}C$	857.2	1245.3	504	—	17.4
$Er_2Fe_{17}C$	853.8	833.1	488	111	18.8
$Tm_2Fe_{17}C$	852.4	832.1	498	180	24.4
$Yb_2Fe_{17}C$	851.7	832.3	477	—	—
$Lu_2Fe_{17}C$	848.7	832.1	490	—	35.2
$Y_2Fe_{17}C$	858.9	1244.8	502	—	35.5
Y_2Fe_{17}	846.6	830.0	324	—	35.2

图 15-40 给出了一些具有代表性的化合物的居里温度与成分的关系。随着碳含量增加，居里温度提高。并且，当碳含量较低时居里温度的提高幅度要远比碳含量较高时大。然而居里温度与对应的晶胞体积的关系却是线性的，如图 15-41 中的实心符号所示。

• p. 498 •

• p. 499 •

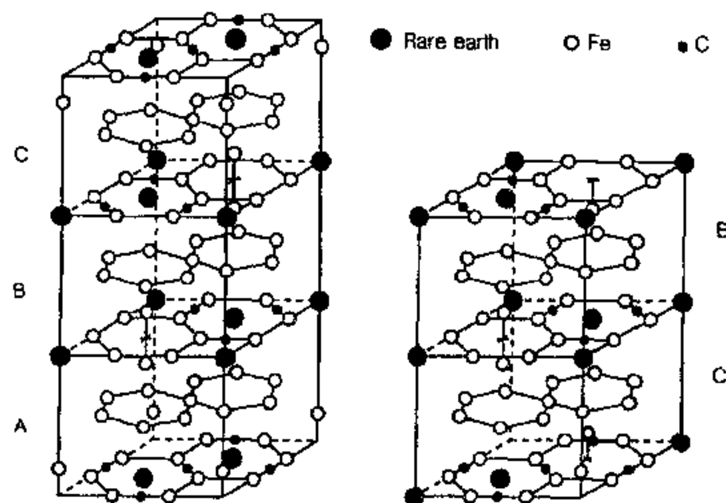


图 15-39　八面体间隙全部被 C 或 N 占据后具有六角和菱方结构的 R_2Fe_{17} 化合物的晶体结构（$R_2Fe_{17}C_3$或 $R_2Fe_{17}N_3$）

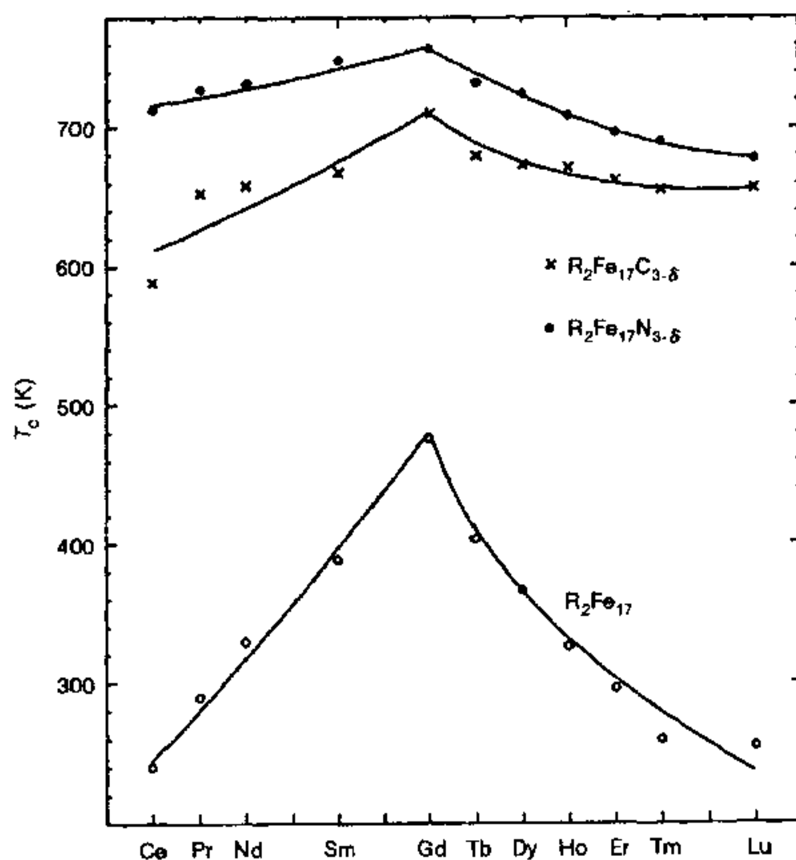


图 15-40　间隙 N 或 C 原子进入 R_2Fe_{17}化合物后居里温度的增加。引自 Otani 等(1991)

对^{169}Tm 的 Mössbauer 谱研究结果表明，吸碳引起了稀土次晶格各向异性的突变(Gubbens 等，1989)。通过对 $Tm_2Fe_{17}C_x$的^{169}Tm Mössbauer 谱中四极分裂的测量，得到电

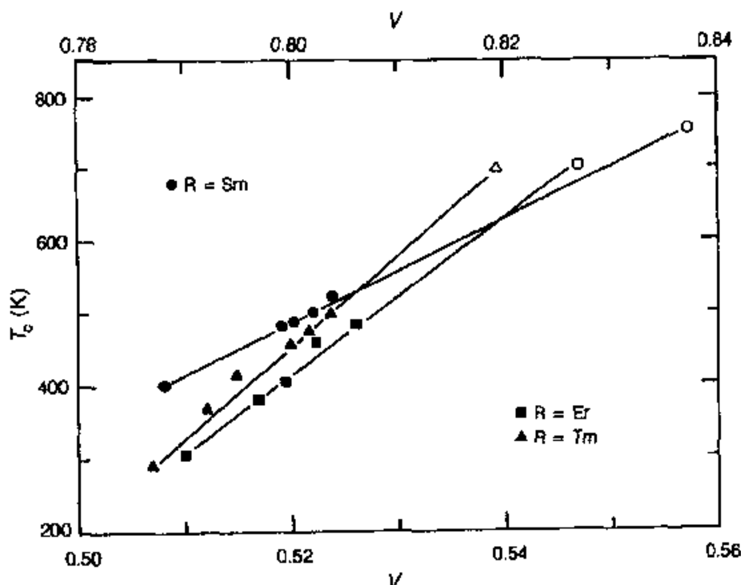


图 15-41　居里温度的增加 ΔT_c 与体积膨胀间的关系。实心代表碳化物；空心代表氮化物。引自 Kou 等(1991)

场梯度 V_{ZZ} 随碳浓度的变化关系。由这一变化关系可以得出：随着 x 的增加，二阶晶场系数 A_2^0[见式(15-29)]负值加大。对于 Stevens 因子 α_J 为正值的稀土元素，根据式(15-29)可知，A_2^0 变得更负则意味着 K_1 值随 x 的增加正值增大。因此，对于 $Sm_2Fe_{17}C_x$，$Er_2Fe_{17}C_x$，$Tm_2Fe_{17}C_x$ 和 $Yb_2Fe_{17}C_x$ 来说，随着碳含量的增加，稀土次晶格磁矩沿 c 轴排列的趋向增强。已有足够多的实验数据证明：在 $Sm_2Fe_{17}C_x$ 化合物中，当碳含量相当低时，稀土次晶格的各向异性($M||c$)就已经足够抵消铁次晶格的各向异性($M\perp c$)。如 $Sm_2Fe_{17}C_{0.5}$ 在低于 T_c 的温度范围内，其易磁化方向均平行于 c 轴(Grössinger 等，1991)，而对应的 Sm_2Fe_{17} 的易磁化方向则均垂直于 c 轴(Hu 和 Coey，1991)。Wang 和 Hadjipanayis(1991)曾报道过，在低温下，当 $x=0.1$ 时易磁化方向就平行于 c 轴。

Grössinger 等(1991)测量了 $Sm_2Fe_{17}C_x$ 化合物的各向异性场随温度的变化规律。当碳含量较高时，化合物就已具有足够高的室温各向异性场，这使其作为永磁材料成为可能。实际上，$Sm_2Fe_{17}C$ 的各向异性场与 $Nd_2Fe_{14}B$ 的一样大，并且高温下也很稳定，这有助于制备成烧结磁体，但目前还没有人做这方面的尝试。Ding 和 Rosenberg(1990)利用快淬方法进行了这方面的研究，并发现当 $Sm_2Fe_{17}C$ 的晶粒尺寸足够小时可获得矫顽力。

15.3.5.3　三元氮化物

在 N_2 气氛或 NH_3 气氛中加热 R_2Fe_{17} 化合物粉末就可以制备成三元氮化物 $R_2Fe_{17}N_x$(Li 和 Coey，1991)。

间隙氮化物形成的转变如下：



$$2R_2Fe_{17} + 3N_2 \Leftrightarrow 2R_2Fe_{17}N_3 \quad (15\text{-}49)$$

反应生成焓具有较大的负值，即使在高温下也足以使氮气的平衡压力 $p[N_2]$ 保持在 1bar 以下，下面的 van't Hoff 关系式给出了氮气的平衡压 $p[N_2]$，

$$\ln p[N_2] = \frac{\Delta H_f}{3RT} - \frac{\Delta S_f}{3R} \qquad (15\text{-}50)$$

当温度升高到大于吸氮所需的激活能时，R_2Fe_{17}化合物便能够吸收氮气。根据(15-50)，人们不必担心在低于吸氮温度时，氮气会从合金中释放出来。式(15-49)和(15-50)假定了R_2Fe_{17}的八面体间隙全部被氮原子占据(见图 15-39)，中子衍射的结果证明了此假定，氮化物的成分接近 $R_2Fe_{17}N_{2.6}$(Ibberson 等，1991)。

• p. 500 •

考虑式(15-49)反应的同时，我们需研究下面的反应过程：



$$R_2Fe_{17} + N_2 \Leftrightarrow 2RN + 17Fe \qquad (15\text{-}51)$$

该过程的反应生成焓比式(15-49)中的更大，但式(15-51)中的反应需要更高的激活能，因为这是一个相分解过程，即 $R_2Fe_{17}N_x$分解成 RN 和单质铁。完成这一过程的金属原子需要长程扩散，而低于 500℃时不会发生这种长程扩散。实际上，正是金属原子的这种有限的扩散才使三元氮化物的制备成为可能。相对于二元氮化物和金属铁而言，三元氮化物是亚稳的，并且意味着吸氮温度过高或吸氮时间过长将形成这种二元氮化物和金属铁。磁测量和 X 光衍射的研究(Liu 等，1990)发现分解反应于 750K 发生。随温度的升高，分解反应速度加快，在 900K 左右基本分解完毕(Katter 等，1991)。因此，$R_2Fe_{17}N_x$基磁性材料通常不能用于 900K 以上的温度，这意味着不能制成烧结磁体。

表 15-6 中给出了氮化物的磁测量结果(数据由 Liu 等人提供)，几乎包含了整个镧系，M_s 值是 4.2K 下取向样品高场测量的结果，磁测量数据与点阵常数之间对应得很好。其他研究者报道的磁性及晶格常数的数据与本表的略有不同。Buschow(1991)的综述中给出的众多文献提供了有关各种化合物的详细实验结果。这些文献所报道的结果与本结果的偏差很小，但关于 $Er_2Fe_{17}N_x$和 $Tm_2Fe_{17}N_x$的自旋重取向温度数据则存在较大的偏差。

表 15-6　$R_2Fe_{17}N_{2.7}$型三元氮化物的磁性与晶体学特性。
M_s为高场 4.2K 下的饱和磁化强度，T_c 和 T_{SR}为居里温度和自旋重取向温度。
晶格常数 c 较大的为菱方 Th_2Zn_{17}结构，较小的为六角 Th_2Ni_{17}结构[引自 Liu 等(1991)]

$R_2Fe_{17}N_{2.7}$	a (pm)	c (pm)	T_c (K)	T_{SR} (K)	M_s (μ_B/f.u.)
R=Ce	874.3	1267.3	700	—	36.3
R=Pr	879.4	1241.6	720	—	41.3
R=Nd	878.3	1266.3	740	—	43.9
R=Sm	874.1	1266.6	750	—	38.2
R=Gd	871.3	1265.2	740	—	27.3
R=Tb	868.3	1266.6	730	—	25.0
R=Dy	867.0	1266.6	720	·	23.0
R=Ho	863.2	847.2	710	—	24.5
R=Er	862.2	847.6	690	150	20.5
R=Tm	858.3	848.2	690	225	30.5
R=Yb	857.6	847.5	675	—	—
R=Y	863.7	846.5	690	—	38.5

• p. 501 •

氮化物的一个优点是它具有较高的居里温度。从图 15-40 中可看出，间隙氮原子进入 R_2Fe_{17}所引起居里温度的增加比间隙碳原子的作用要强。尽管居里温度提高很多，但铁原子磁矩却增加很小。将表 15-6 中 Y_2Fe_{17}单晶数据与 $Y_2Fe_{17}N_x$的高场测量结果比较，可以看出吸氮仅使铁原子磁矩增长 9%。

由 15.2.2 节中的双次晶格模型(Sun 等，1990a；Liu 等，1991)，可以对氮化物的 R-Fe 交换作用进行分析。结果表明，氮化物的形成几乎不引起 R-Fe 交换作用强度变化。因此，可以认为氮化物居里温度的提高是 Fe-Fe耦合增强导致的。

对居里温度提高现象的研究可以与早期对 R_2Fe_{17}化合物的研究工作联系起来。早期的研究表明，当对化合物外加压力时，其居里温度会大幅度下降。将 dT_c/dP 的结果和压缩测量的结果结合起来分析，可以得到 $\Gamma = d(\ln T_c)/d(\ln V)$的数值。$R_2Fe_{17}$化合物的 Γ 值为 13。这个值与图 15-41 中 ΔT_c 与 ΔV 关系的直线拟合的 Γ 值很接近。因此可以认为，碳化物及氮化物的居里温度提高基本上是体积效应所致。

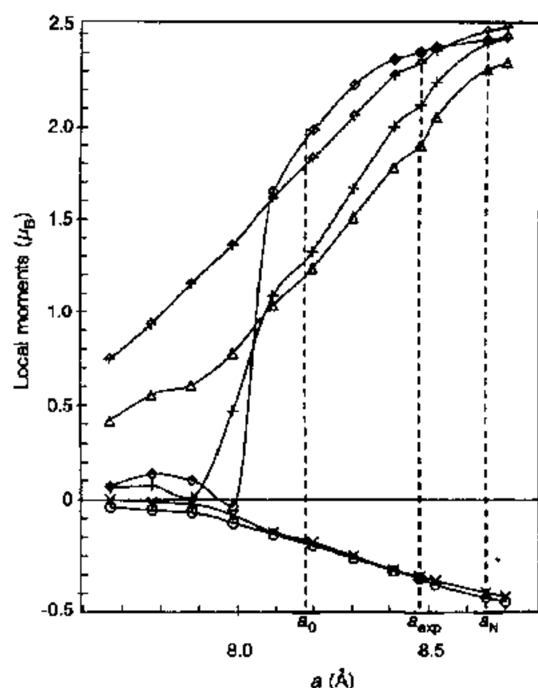


图 15-42 六角结构 Y_2Fe_{17}的不同晶位的局域磁矩与晶格参数 a 的关系。Fe-4f(◇)Fe-12j(△)，Fe-12k(+)，Fe-6g(Δ)，Y-2b(×)，Y-2d(○)。a_{exp}和 a_N 分别为 Y_2Fe_{17}和其氮化物的晶格参数位置。引自 Beuerle 等(1991)

Beuerle 等(1991)对 Coehoorn(1989)的能带结构计算结果进行了补充，他们根据局域自旋密度近似对 Y_2Fe_{17}进行了自洽能带结构计算。将 Y_2Fe_{17}的能带结构看做晶胞体积的函数，并据此模拟了吸碳和吸氮过程中的体积膨胀，图 15-42 中给出了这一计算结果。由这个结果可知，吸氮引起铁磁矩平均增加约为 10%，这与前面提到的磁测量结果非常吻合。但 Jaswal 等人(1991)以及 Daalderop 和 Coehoorn(1992)的能带计算结果与之略有不同。他们的结果表明，除间隙氮原子、碳原子的最近邻铁原子(即 2：17 型六角结构中的 12j 位或菱方结构中的 18f 位)外，大部分铁原子磁矩都随吸氮、碳而增加。Beuerle 等人则仅考虑了体积膨胀效应，但他们计入了顺磁和铁磁 Y_2Fe_{17}之间的能量差。当体积膨胀(吸氮的效果)时，这个能量差增加了约 75%。因此，相对于顺磁状态而言，铁磁态的稳定性增大，他们认为这一现象与观测到的居里温度的大幅提高有关。

• p. 502 •

氮化物另一个特点是具有较大的磁晶各向异性。前面曾提到过，中子衍射的结果表明氮原子与碳原子进入相同的间隙位置(Ibberson 等，1991)。这样，4f 电子处的电场梯度大大增强，使 A_2^0的负值变大。因此，稀土次晶格的各向异性变强(Dirken 等，1991；Gubbens 等，1991)。这与富碳 $R_2Fe_{17}C_x$化合物的情况极为类似。图 15-43 中比较了几种 Sm_2Fe_{17}间隙化合物的各向异性场随温度变化的关系。

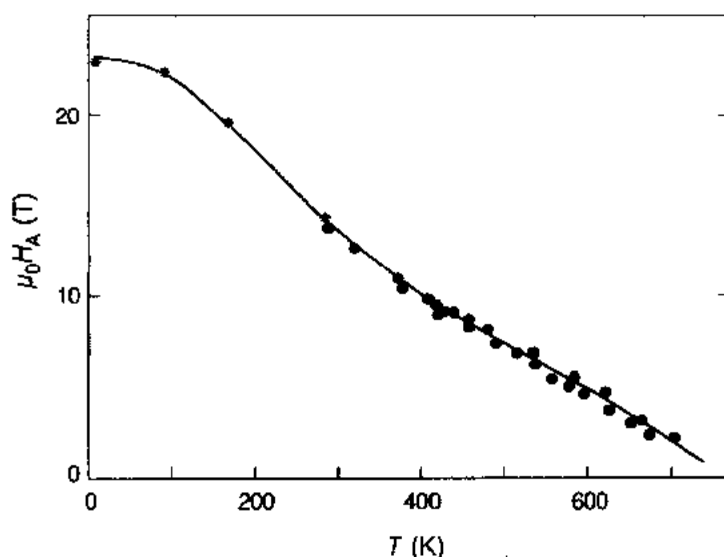


图 15-43　$Sm_2Fe_{17}N_x$的各向异性场与温度的关系。
实验值(●)引自 Katter 等(1991),(＊)引自 Miraglia 等(1991)

在本节的一开始就提到了,约 600℃以上三元氮化物会分解,这使其不能用做烧结磁体,但可用做各种类型的黏结磁体。Schnitzke 等人(1991)通过机械合金化法得到了高的矫顽力的粉末材料,图 15-44 给出了其测量结果,可以看出,它很适合用做黏结磁体。

· p. 503 ·

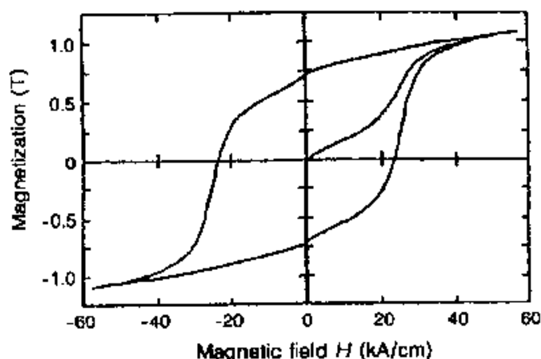


图 15-44　机械合金化 Sm_2Fe_{17}充分吸氮后的室温磁滞回线。引自 Schnitzke 等(1991)

15.3.6　$ThMn_{12}$型结构的三元化合物

许多年前就已经研究过 RFe_4Al_8型稀土铁化合物,这种化合物中 R,Fe 和 Al 原子都分别位于 $ThMn_{12}$型结构的特定晶位上。由于其磁有序温度和室温磁化强度很低,所以不被考虑做为永磁材料。Li 和 Coey(1991)发表的有关三元稀土化合物的综述文章中有关于这类化合物磁性能的讨论。

非常值得人们感兴趣的是富铁 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的晶体结构也为 $ThMn_{12}$型,其中 M＝Ti,V,Cr,Mo,W,Re 或 Si。Buschow(1992)的综述文章中讨论了 M 元素在三个可能的晶位上的择优占位问题见图 15-45。表 15-7 中给出了一些这类化合物的居里温度。

· p. 504 ·

M＝V 的 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物具有最大范围的固溶度,Verhoef 等人(1988)利用这一点将 $YFe_{12-x}V_x$($1.6\leqslant x\leqslant 3.5$)高场测量的磁化强度数据外推,从而确定出虚拟化合物 YFe_{12}的饱和磁矩,以这种方式得到的铁磁矩为 $2.07\mu_B$/Fe。Verhoef 等人还对其他一些 $YFe_{12-x}M_x$ 化合物进行了高场测量,并将得到的相应原子平均磁矩与外推出的 YFe_{12}中的

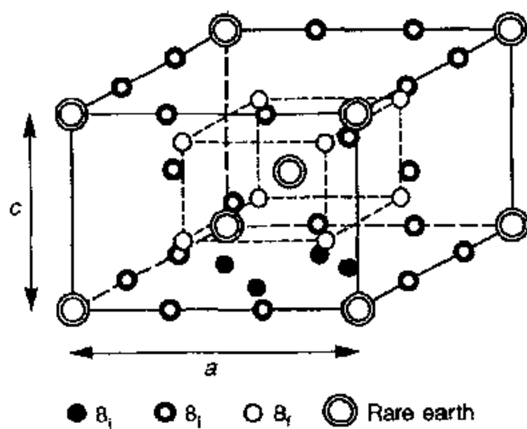


图 15-45 具有 $ThMn_{12}$结构的 $RFe_{12-x}M_x$(M=Ti,V,Cr,Mo,Wo,Re 或 Si)的晶体结构图。图上面的四个 8j 原子位在此省略

铁原子磁矩进行了比较。根据化合价的不同和 Slater-Pauling 曲线,他们解释了不同 M 成分引起的铁原子约化磁矩的差异。在能带计算的基础上,Jaswal 等人(1990)和 Coehoorn(1990)对 $YFe_{12-x}M_x$ 化合物中的磁矩进行了更为复杂的计算。计算结果表明,YFe_{12}化合物中占据 8f 晶位的铁原子(见图 15-45)磁矩远低于占据 8i 和 8j 晶位的。中子衍射实验和^{57}Fe Mössbauer 谱的结果表明,8i 晶位的铁原子磁矩通常是最大的,然而关于占据 8j 和 8f 晶位的铁原子磁矩的相对大小问题一直存在争议。有关中子衍射结果以及 Mössbauer 谱数据的详细讨论,请读者参阅 Li 和 Coey(1991)的综述。

表 15-7 四方 $ThMn_{12}$型结构的 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的居里温度。引自 Buschow(1991)

	$RFe_{11}Ti$	$RFe_{10}V_2$	$RFe_{10}Cr_2$	$RFe_{10}Mo_2$	$RFe_{10.5}W_{1.5}$	$RFe_{10.8}Re_{1.2}$	$RFe_{10}Si_2$
R=Y	524	532	525	350	500	460	535
R=Nd	547	570	530	400	—	—	574
R=Sm	584	610	565	485	520	—	606
R=Gd	607	616	580	400	550	518	613
R=Tb	554	570	525	390	—	475	587
R=Dy	534	540	495	365	—	—	568
R=Ho	520	525	485	345	—	—	558
R=Er	505	505	475	310	—	—	549
R=Tm	496	496	465	290	—	—	545
R=Lu	488	483	540	260	—	—	540

根据 15.2.2 节的双次晶格模型,我们可以研究不同类型的 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的磁性能。$Fe_{12-x}M_x$ 次晶格的磁矩与轻稀土的磁矩平行耦合,而与重稀土的磁矩反平行耦合。Zhong 等人(1990)测量了高场下 $RFe_{12-x}V_x$ 化合物的磁化强度,得到了两个次晶格之间磁耦合强度与 V 含量的关系,并用式(15-13)和式(15-19)对这个变化关系及居里温度进行了分析。然而,V 原子磁矩和铁原子磁矩之间为反平行排列,这给分析带来了一些困难。

各种 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的磁晶各向异性都是由铁次晶格各向异性和稀土次晶格各向异性之间的竞争决定的。在 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物中,铁次晶格的易磁化方向平行于 c 轴,并且对应的 K_1 值与 $R_2Fe_{14}B$ 和 $R_2Fe_{14}C$ 化合物的 K_1 值大小相当。然而,对于 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物中稀土次晶格的各向异性,无论在符号上还是数值上都远不同于 $R_2Fe_{14}B$ 和 $R_2Fe_{14}C$ 化合物中稀土次晶格的各向异性。我们以 $Dy_2Fe_{14}B$ 和 $DyFe_{11}Ti$ 化合物为例,对其磁结构做一个比较。前者为典型的亚铁磁体,磁矩始终沿 c 轴排列;而 $DyFe_{11}Ti$ 的磁矩却仅在

$200K < T < T_c$的温度范围内平行于 c 轴，低于 200K 时发生两次自旋重取向转变：温度约低于 60K 时磁矩平行于[100]方向，约高于 200K 时平行于 c 轴，在两个自旋重取向转变的温度区间内(第一个转变发生于 60K，第二个转变发生于 200K)，自旋结构为倾斜的。

• p. 505 •

Hu 等人(1990)测量了 $DyFe_{11}Ti$ 单晶中自旋结构与温度的关系以及在各个晶体学方向上的磁化强度与磁场的关系，然后用含晶场作用的双次晶格模型对实验结果进行了分析[细节请参阅 Li 和 Coey(1991)的综述]。表 15-8 给出了得到的晶场参数。他们又用这些参数解释了其他化合物中的自旋重取向现象。

表 15-8　由 $ThMn_{12}$型结构的 $DyFe_{11}Ti$ 单晶得到的晶场参数 A_n^m(单位为 Ka_0^{-n})[引自 Hu 等(1990)]

Compound	A_2^0	A_4^0	A_4^{4c}	A_6^0	A_6^{4c}
$DyFe_{11}Ti$	−32.3	−12.4	118	2.56	0.64

将表 15-8 中的晶场参数 A_n^m 与 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的晶场参数进行比较(比如表 15-3 中所列的 A_2^0 和 A_4^0 项)，我们会发现 $ThMn_{12}$型四方结构中 A_2^0 的符号与 $R_2Fe_{14}B$ 四方结构中 A_2^0 的符号不同。这样就仅在二阶 Stevens 因子 α_J 为正的 $RFe_{12-x}M_x$(R=Sm，Er，Tm)化合物中，稀土次晶格各向异性为易磁化方向平行于 c 轴[式(15-29)]。又由于 Er 和 Tm 次晶格磁矩与 Fe 次晶格的反平行耦合，使总磁化强度较低，因此只有 Sm 化合物适合做永磁材料。

将 $ThMn_{12}$型化合物的晶场参数与 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物的晶场参数进行比较，发现前者 A_2^0 的绝对值远小于后者 A_2^0 的绝对值。Hu 等人(1990)和 Li 等人(1988)的实验结果表明，$SmFe_{11}Ti$ 化合物的磁晶各向异性远大于根据表 15-8 中 A_2^0 值估算出的。Li 和 Coey(1991)根据晶场作用和交换作用诱发 Sm 的多重激发态混入多重基态对此给了一个可能的解释。

图 15-46 给出了由磁测量和中子衍射结果得到的 $RFe_{11}Ti$ 和 $RFe_{10}V_2$化合物的自旋结构与温度的关系[Li 和 Coey(1991)已讨论过的]。$RFe_{11}Ti$ 和 $RFe_{10}V_2$化合物的自旋结构

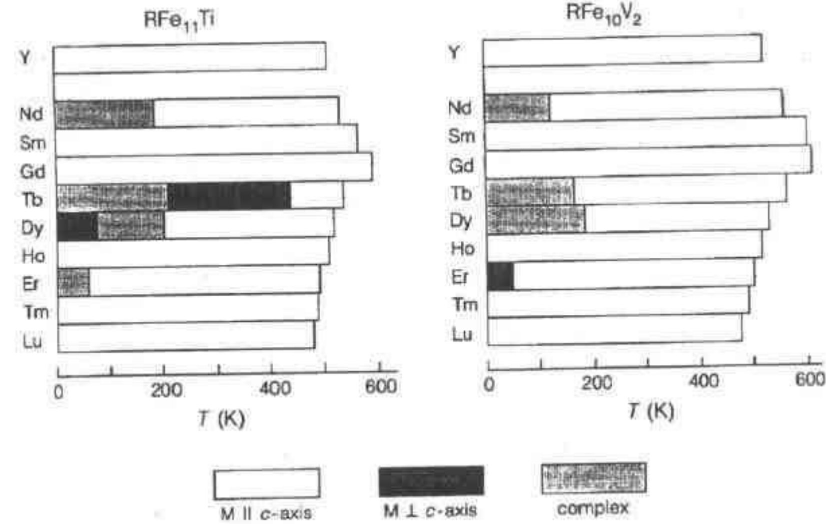


图 15-46　M=Ti 和 V 的 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物在不同温度下的磁结构

有共同之处;对于 R 次晶格对各向异性无贡献(R=Y,Gd 和 Lu)或贡献很小(R=Ho 和 Tm)的化合物,其易磁化方向平行于 c 轴;对于 R=Nd,Tb,Dy 和 Er 的化合物,在较低的温度下,R 次晶格各向异性使易磁化方向偏离 c 轴,但对于 $RFe_{10}V_2$ 使易磁化方向偏离 c 轴的温度要远低于 $RFe_{11}Ti$ 的。值得一提的是,低温下 $ErFe_{10}V_2$ 易磁化方向垂直于 c 轴,根据 $A_2^0<0$ 以及式(15-29)的首项,R 次晶格的易磁化方向本应平行于 c 轴。因此,可以得出这样一个结论:在 $RFe_{12-x}M_x$ 系列中,各向异性主要由非 A_2^0 的高阶晶场参数决定。Solzi 等人(1989)在测量了 $ErFe_{10}V_2$ 和 $YFe_{10}V_2$ 的各向异性场与温度的关系后,得出了类似的结论。这些研究发现,即使在室温时 $ErFe_{10}V_2$ 的各向异性场也低于 $YFe_{10}V_2$ 的,并且 $ErFe_{10}V_2$ 的饱和磁化强度也低于 $YFe_{10}V_2$ 的,这意味着高阶晶场系数即使在室温也影响着 A_2^0。

• p. 506 •

关于 M=Cr,Mo,W,Re 和 Si 的 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的实验数据较少,无法做出磁结构与温度关系简图。这里仅给出了室温各向异性场的测量结果,这些数值可以用来判断这些材料是否适合做永磁材料。图 15-47 给出了不同研究者得到的室温各向异性场的数据。

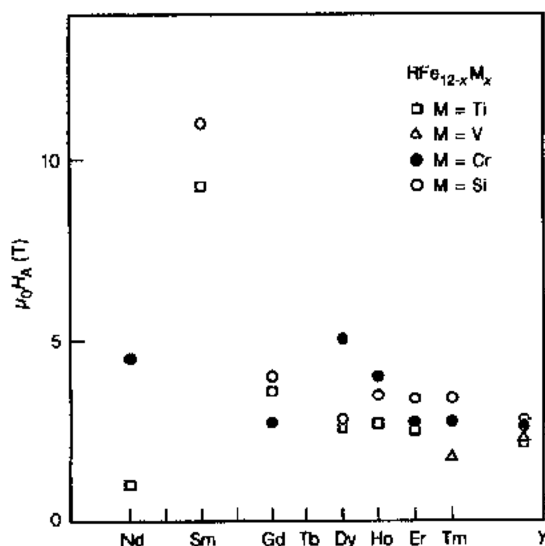


图 15-47 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的室温各向异性场

图 15-47 中的数据表明,$SmFe_{12-x}M_x$ 的各向异性场最大,最适合用做永磁材料。我们先介绍一下该化合物的吸氮现象,即间隙氮原子进入 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物中,同时可以使稀土次晶格各向异性参数完全变号;随后将介绍几种获得矫顽力的方法。

• p. 507 •

制备 $RFe_{12-x}M_x$ 间隙氮原子化合物的方法与 15.3.1 节制备 $R_2Fe_{17}N_{2.6}$ 的方法相似。$RFe_{12-x}M_x$ 吸收氮原子的数目通常比 R_2Fe_{17} 中吸收的少得多,每个分子式单位中的氮原子数远小于 1。但是氮原子对稀土次晶格各向异性的影响却很显著,这是因为氮原子占据了靠近稀土原子的间隙位置。研究发现,吸氮使 A_2^0 的符号由负变正,这样 Sm 化合物便成为易面而 Nd 化合物成为易轴。Buschow(1992)的综述中给出了 $RFe_{12-x}M_x$ 氮化物的实验结果,详见原文。

由表 15-7[1]和图 15-47 可以看出,大多数 $SmFe_{12-x}M_x$ 化合物具有较高的居里温度和各向异性场,适合用做永磁材料。在这类材料中已经得到了高矫顽力。Ding 和 Rosenberg (1991),Schultz 等人(1990),Schultz 和 Wecker(1988),Cochet-Muchy 和 Paidassi(1990),Wang 和 Hadjipanayis(1990),Anagnostou 和 Niarchos(1990),Sun 等人(1990b),Pinkerton 和 Van Wingerden(1989)以及 Okada 等人(1989)通过快淬研究了这类材料的磁硬化过程。大多数研究报道的剩磁比 $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物的剩磁小很多。

1) 原文误为 15-9。——译者注

Schultz 和 Wecker(1988)采用机械合金化方法制备 $RFe_{12-x}M_x$ 基永磁体。他们将粉状原料密闭于容器中进行球磨后，再于 600—900℃进行扩散热处理，最后制备成磁体。磁体为各向同性的，图 15-48 为一典型结果。

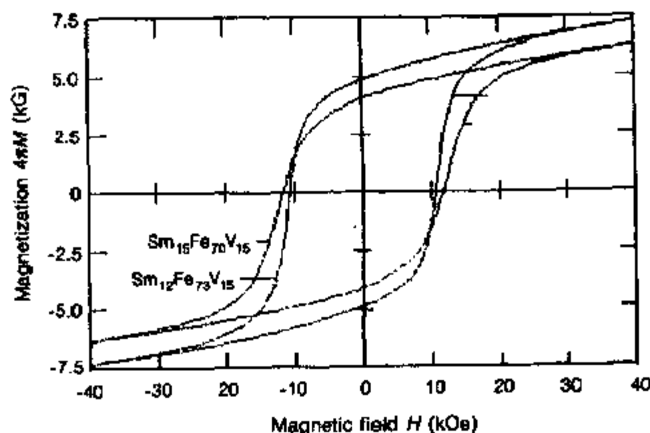


图 15-48 黏结磁体 $Sm_{15}Fe_{70}V_{15}$ 和 $Sm_{12}Fe_{73}V_{15}$ 室温下的磁滞回线。样品由机械合金化制备后于 700℃热处理 30min。引自 Schultz 等(1990)

· p. 508 ·

15.4 Alnico 合 金

Alnico 是一类重要的永磁材料。它由 Fe,Co,Ni,Al 及少量的 Cu,Ti 元素所组成。与 15.3 节讨论的 $R_2Fe_{14}B$ 和 $SmCo_5$ 型磁体类似，alnico 合金也是铁磁颗粒镶嵌在非铁磁基体中的小颗粒磁体。但在 alnico 合金中，小颗粒是由固态析出反应生成的，而烧结 $R_2Fe_{14}B$ 和 $SmCo_5$ 中的颗粒是将大块材料直接破碎而成，其尺寸要大得多。

下面以 Fe_2NiAl 合金为例来讨论 alnico 合金微观结构的作用。赝二元 Fe-NiAl 相图的截面图如图 15-49 所示。成分接近 Fe_2NiAl 的永磁合金通常由 1250℃均匀化处理而成，1250℃时合金由 α 单相组成。然而在低温存在一个两相混溶区，使 α 分解为不同成分的两种相。

富 Fe 或富 Fe,Co 的颗粒 α_1 相及富 Ni,Al 的弱铁磁或非铁磁性基体 α_2 相都是 b.c.c. 结构，并由调幅分解(见第 5 卷第 7 章)而不是形核长大形成。这种微结构对合金

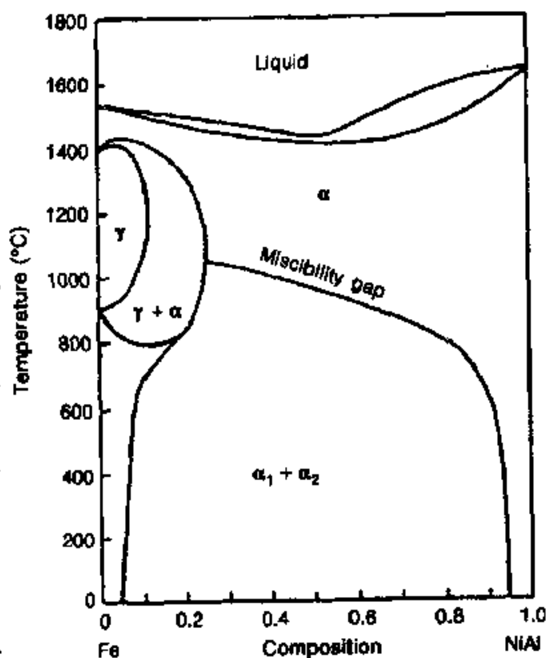


图 15-49 Fe-Ni-Al 相图中赝二元 Fe-NiAl 相图截面图。引自 Marcon 等人(1978)

的磁性能有重要的影响。这一点将在下面讨论。

• p. 509 •

虽然 α 相调幅分解为 α_1和 α_2两相是自发反应，但由于扩散的限制，反应只有在较高的温度(850℃)下才能进行。Fe 原子或 Fe，Co 原子的浓度呈周期性变化(Cahn 假定为正弦)，成分波动的幅度随时间面增加，直到相分解完成。整个过程发生的时间很短，只有几秒或几分钟。

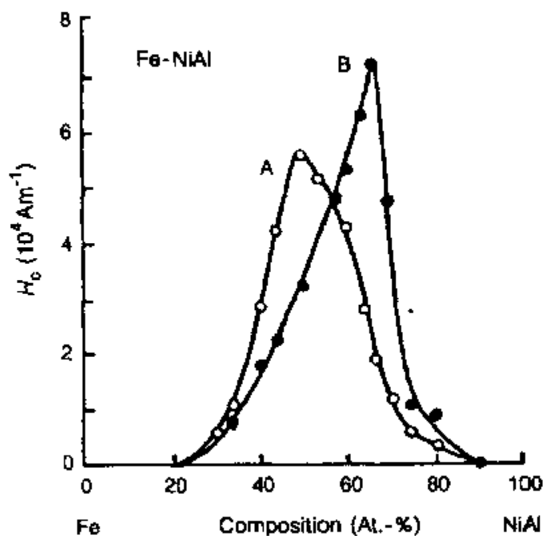


图 15-50 经淬火和回火(A)以及连续冷却(B)的 Fe-NiAl 合金的矫顽力与成分及热处理的关系。引自 De Vos(1969)

在 800—850℃调幅分解反应期间，颗粒差不多完全形成并长大到最后的形状和尺寸。反应的驱动力是颗粒 α_1和基体 α_2间界面能的减小。虽然界面能很小($10^{-3}-10^{-1}$ Jm^{-2})，也足以使颗粒长大。由于 α_1颗粒与基体的饱和磁化强度的差别相当小，尽管颗粒伸长了，其有效形状各向异性场[正比于 $J_s(\alpha_1)-J_s(\alpha_2)$]也不大；因此只有调幅分解并不能在铁磁颗粒中产生足够大的形状各向异性。为了增大富 Fe 或富 Fe，Co 颗粒与周围基体(富 Ni，Al)饱和磁化强度的差别，相应地增大形状各向异性，可以在 600℃回火几个小时，回火时由于 Fe，Co 原子向颗粒扩散，颗粒和基体的成分不断变化(Hütten 和 Haasen，1986)，从而获得最高的矫顽力和最优的永磁性能。图 15-50 为 alnico 合金经淬火和回火(A)以及连续冷却(B)后内禀矫顽力随成分和热处理的变化。

• p. 510 •

由于界面能与 α_1和 α_2界面的结晶方向相关，所以颗粒的长大是各向异性的，即平行于〈100〉的方向伸长。将合金在外加饱和磁场下从 1200℃到 800℃控冷，可使磁性能显著提高。因为调幅分解形成晶粒的易磁化方向平行于在冷却过程中外加磁场的方向，这种磁场热处理可以产生各向异性磁体。由于低退磁因子的轴位于磁场方向时，颗粒的自由能较低，所以颗粒沿磁场方向伸长。原则上，在取向单晶上加平行于〈100〉方向之一(如〔001〕)的磁场，可以获得最好的性能。实际上常用所谓的柱状晶来代替昂贵的单晶，如在热磁回火处理之前，将合金浇铸到水冷的钢板或铜板上，从而获得取向晶体。当合金在冷的表面固化时，易长成长轴平行于〈100〉方向，并垂直于冷却表面的晶体，由此产生了半柱状合金。晶柱的轴平行子〈100〉方向之一，如[001]方向。然后合金在平行于〔001〕方向的磁场下进行热处理，这些合金常常被称为 alnico DG(directed grain)。上面已提到，易磁化方向的磁性能可在随后 600℃几小时的回火处理中进一步得到改善。但是人们也注意到，在回火过程中加磁场并不是影响最终磁性能的决定性因素。在 600℃回火只是为了加大磁性原子从 α_2到 α_1相及非磁性原子从 α_1到 α_2相扩散，增大两相磁化强度之差。图 15-51 为经热磁回火处理后取向合金微观结构的电镜照片。热磁处理中所加的磁场方向对应于图 15-51(a)中柱状晶伸长方向。

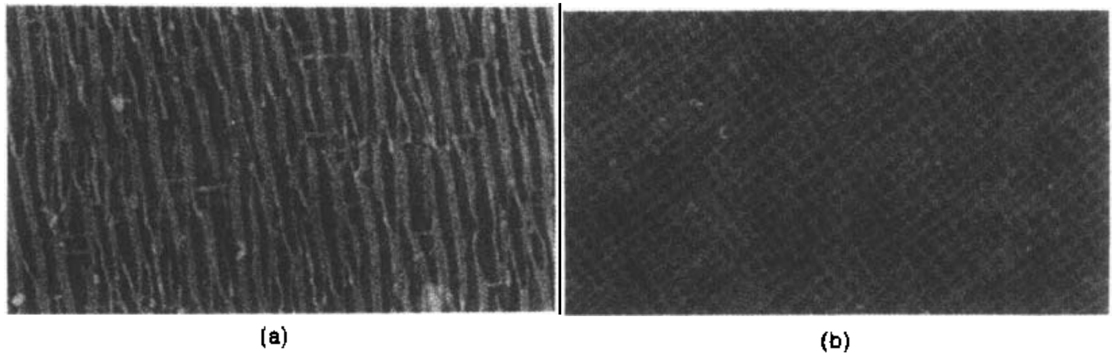


图 15-51 "Ticonal XX" 合金或取向磁体的电镜照片。在较弱磁性的基体(NiAl)上分布着细的磁针(主要为 FeCo)。图(a)为与磁化方向平行的平面;图(b)为与磁化方向垂直的平面。引自 De Vos (1969)

alnico 合金较高的矫顽力和剩磁原则上是由于非铁磁基体中伸长的富 Fe 或富 Fe,Co 颗粒的形状各向异性造成的。Stoner-Wohlfarth 理论预测,这些材料的矫顽力正比于富 Fe 或富 Fe,Co 颗粒的饱和磁化强度 J_s,同时也正比于垂直和平行于易磁化方向的有效退磁因子之差 $N_\perp - N_{/\!/}$。如:

$$H_A = H_c = 1/\mu_0 f(\theta)(N_\perp - N_{/\!/})J_s \quad (15\text{-}52)$$

其中 $f(\theta)$ 为颗粒择优取向不同而引入的平均因子。如果假定颗粒为任意排列的不相互作用的单轴单畴颗粒,$f(\theta)$ 因子约为 0.5;但在高度伸长的颗粒中,$f(\theta)$ 近似于 1。对于扁旋转椭球体,沿垂直和平行于扁平面的退磁因子差别很大。一个极扁平并无限延伸的扁球体的 $N_\perp - N_{/\!/} = 1 - 0 = 1$,因此这种材料的矫顽力按式(15-52)可以达到上限,为 $H_c = J_s/\mu_0$;当 $M_s = 1.7\text{MA/m}$,$J_s = 1\text{T}$ 时,该上限为 $H_c = 1.7\text{MA/m}$。当 $N_\perp - N_{/\!/} = 0.5$ 时,矫顽力为 850kA/m。alnico 材料的实际矫顽力要低很多,从图 15-50 中的数据可以看出,这主要是由于非理想的细长铁磁颗粒形状以及具有一定程度磁性的基体造成的。

· p. 511 ·

不断有证据表明反磁化不是由以上假设的一致转动造成的。由图 15-51(a)所示的微观结构可见,富 Fe,Co 的棒状颗粒(暗相)直径约为 30nm,长约为 120nm,这种尺寸的颗粒是单畴的。McCurrie(1982)认为反磁化不可能由畴壁的形核和移动产生。对 Fe 来说,畴壁约为 100nm 宽,在这样小的颗粒里形核是不可能的。因为伸长率(颗粒的长径比 l/d)在 4 与 6 之间,垂直及平行于伸长轴的退磁因子之差 $N_\perp - N_{/\!/}$ 接近于 0.4,比上述提到的无限延长的扁旋转椭球的最大值小。将 $N_\perp - N_{/\!/} = 0.4$ 和 $M_s = 1.7\text{MA} \cdot \text{m}^{-1}$

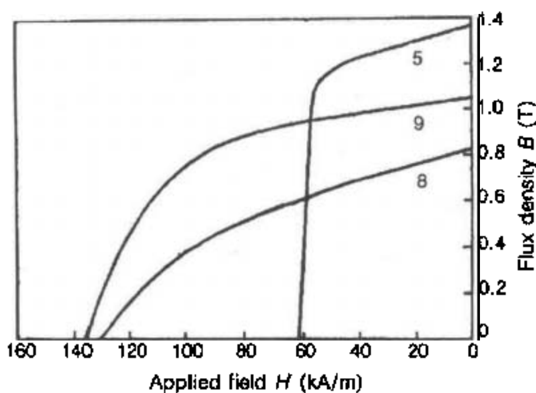


图 15-52 典型 alnico 合金 5,8 和 9 的退磁曲线(见表 15-9)

代入式(15-52)，得出理论内禀矫顽力 H_c 为 700kA·m^{-1}。实际矫顽力比该理论值小很多(即使在单晶中 $_BH_c$ 也只有 60kA·m^{-1})。因此 Mc Currie(1982)得出这样的结论，反磁化不是由式(15-52)假设的一致转动造成的。

相当多的证据表明反磁化是由于复杂的不一致转动机制〔例如“蜗旋”模型，Mc Currie，(1982)〕造成的。它可以在低场下发生，由此解释了引起低矫顽力的原因。

习惯上用简单数字来表示 alnico 合金的不同级别，表 15-9 列出了这些永磁材料的制备、成分和磁性。几种典型 alnico 的退磁曲线见图 15-52。

· p. 512 ·

alnico 合金具有优异的磁性能，其居里温度(700－850℃)较高，而且负的可逆温度系数较小(－0.02%/℃)，因此磁通量在高温相当稳定。alnico 合金的冶金和化学稳定性也很好，实际上 alnico 5 是惟一在 500℃以上有长期效用的磁性材料。与前面(见图15-12)所述的稀土磁体相比，alnico 合金的缺点是矫顽力较低。$B(H)$曲线在第二象限内的非线性行为对设备的设计和动态运行非常不利，虽剩磁较高，但磁能积不高。

表 15-9　一些 alnico 合金的成分和磁性。引自 McCurrie(1982)

Alnico	Composition(wt. %)(balance Fe)					Magnetic properties details			
	Ni	Al	Co	Cu	Others	B_r (T)	$_BH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)	
1	21－48	11－13	3－5	2－4	0－1 Ti	0.55　0.75	56－36	11－12	isotropic;low Co
2	18－21	8－10	17－20	2－4	1－8 Ti 0－1 Nb	0.6－0.7	72－60	14－16	isotropic;high Co
5	12－15	7.8－8.5	23－25	2－4	0－0.05 Ti 0－1 Nb	1.2－1.3	52－46	40－44	field treated random grain
7	18	8	24	3	5	0.74	85	24	
8	14－16	7－8	32－36	4	4－6 Ti	0.8－0.9	140－110	40－45	field treated
5DG	13－15	7.8－8.5	24－25	2－4	0－1 Nb 4－6 Ti	1.3－1.4	62－56	56－64	field treated directed grain
9	14－16	7－8	32－36	4	0－1 Nb 0.3 S	1.0－1.1	140－110	60－75	field treated columnar grain

15.5　Fe-Cr-Co 基合金磁体

Fe-Cr-Co 合金永磁材料具有可与 alnico 合金相比拟的性能。它们具有延展性好且含贵金属 Co 更少的优点。

1971 年 Kaneko 等人发现了 Fe-Cr-Co 合金，但最初的合金仍含有较多的 Co。Kaneko 等人(1971)提出的合金成分为 30%Cr，25%Co，其余为 Fe，并含少量 Mn 或 Si。实际上该合金可以与含 Al，Ni 和 Cr 代替 Cu 的 Al-Ni-Co 合金相比。常规热处理为在氩气中 1300－1350℃固溶处理后快淬，在磁场中于 630－640℃加热 30min，进一步在 600℃和 560℃无磁场处理 6 小时。已有的最好磁性能为 B_r＝1.3T，H_c＝46kA/m 和 BH_{max}＝42kJm^{-3}。

Fe-Cr-Co 合金的硬磁起源也与alnico合金相似，即由形状各向异性产生。其微观结构为极细小的两相所组成，富 Fe 的 α 相(b. c. c.)调幅分解为强铁磁性的 α_1相和几乎无磁性的富 Cr 的 α_2相。实际上，纯 Fe-Cr 合金中调幅分解的速度对实际应用来说太慢了，添加 Co 的目的之一就是加快分解速度。

制备 Fe-Cr-Co 合金的标准过程如下：合金感应或电弧熔炼并浇铸成锭子，随后热轧和冷轧成需要的形状。所有这些处理最好在两相混溶区以上的温度进行，其后在 900—1000℃，即在单相区固溶处理，淬火到室温，这一步非常重要。单相淬火材料最后通过在混溶区内热处理达到磁性硬化。有时采用两阶段冷却法，第一次快冷产生最佳颗粒尺寸，第二次慢冷形成两相共存的最优成分差。

• p. 513 •

一般由上述方法制备的磁体是各向同性的。它们的微观结构特征是细小的稍稍伸长的 α_1相颗粒镶嵌在相对富 Cr 的几乎非磁性的 α_2相中。制备各向异性的磁体有以下两种技术。

第一种技术利用了 Fe-Cr-Co 合金在部分调幅分解后仍具有良好延展性的特点。从调幅分解温度以有利于形成特大球状颗粒的冷却速度冷却，对合金进行各向异性机械形变。颗粒延长到足够大后，再进一步热处理使磁性颗粒和非磁性基体间成分差达到最优化。

第二种技术采用磁场时效。用 15.4 节中已描述的与 alnico 合金相同的处理方法，即对 Fe-Cr-Co 合金进行磁场热处理(典型磁场为 0.5—2kA/m)，可获得各向异性的微结构。磁场导致颗粒各向异性长大，磁性 α_1颗粒在磁场方向伸长，提高了剩磁、形状各向异性和随之产生的矫顽力。一些由形变时效和磁场时效制备的 Fe-Cr-Co 磁体见表 15-10。

表 15-10　各向异性的 Fe-Cr-Co 磁体的实例

Composition (balance Fe)	Treatment	B_r (T)	$_BH_c$ (kAm^{-1})	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3})	References
30Cr，25Co，3Mo	field-aged	1.15	0.62	40	Kaneko et al. (1971)
24Cr，15Co，3Mo，1Ti	field-aged column. grains	1.54	0.67	76	Homma et al. (1980)
32Cr，4Co，0.5Ti	field-aged	1.26	0.43	41	Chin et al. (1981)
22Cr，18Co，3Mo	field aged single crystal	1.58	0.72	91	Ikuda et al. (1983)
33Cr，23Cr，2Cu	deformation aged	1.30	0.86	78	Jin et al. (1980a,b)
33Cr，7Co，2Cu	deformation aged	1.18	0.42	33	Jin et al. (1980a,b)

Fe-Cr-Co 合金较易冷成型为复杂的形状，可以用于所有对延展性要求比 alnico 合金高的地方。Jin 等人(1980a,b)已描述了 Fe-Cr-Co 合金在电话听筒中大规模的使用。有关 Fe-Cr-Co 合金磁学和制备的更多细节请参见 McCaig 和 Clegg(1987)、Jin 和 Chin(1987)的综述文章。

15.6　Mn 基永磁材料

Mn-Al 和 Mn-Al-C 合金的永磁性能已引起了广泛注意，它们较便宜且磁能积介于铁氧体(将在 15.7 节中讨论)和稀土磁体之间(参见 15.3 节)。

• p. 514 •

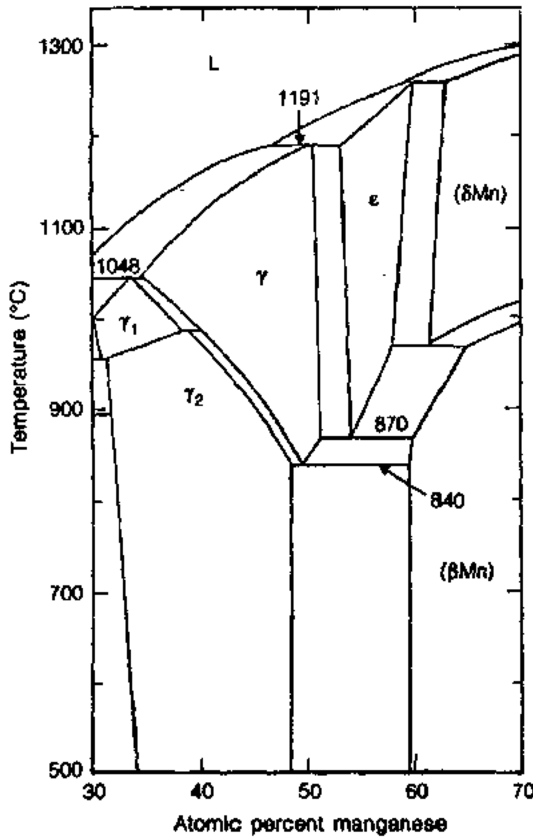
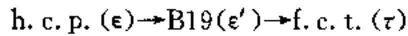


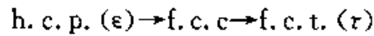
图 15-53 Mn-Al 相图的富 Mn 部分。引自 McAlister 和 Murray(1987)

Mn-Al 相图中令人感兴趣的是被称为 τ 相的化合物，其成分为 51－58at. %Mn(67－73wt. %Mn)。它具有面心四方结构(CuAu 型超结构)。Mn 原子占据(0,0,0)晶位，磁矩为铁磁性耦合。Al 原子和多余的 Mn 原子占据(1/2,1/2,1/2)晶位。在这些晶位的 Mn 原子与主晶格晶位的 Mn 原子的磁矩为反铁磁耦合(Braun 和 Goedkoop,1963)。

τ 相是亚稳相，因此在 Mn-Al 相图中找不到(图 15-53)。它可由高温平衡相 ε 获得，ε 相为六角密堆结构。Vlasova 等人(1981)和 Van den Broek 等人(1979)认为 τ 相自 ε 相经过斜方结构或面心立方结构的第三相形成：



h. c. p. (ε)→B19(ε')→f. c. t. (τ)



h. c. p. (ε)→f. c. c→f. c. t. (τ)

在这两种机制中，τ 相都由连续相变产生。现在被认可的机制是高温六角密堆结构(ε)通过有序反应相变为斜方(ε')相，随后通过切变(见图 15-54)形成亚稳的面心四方铁磁 τ 相。对掺杂 0. 1wt. %Fe 的 MnAl 合金进行磁性测量和 Mössbauer 测量，结果表明中间相在室温以下是磁有序的(Pareti 等,1986)。

人们提出了几种热处理方法来制备和保持 τ 相。如合金在控制速度(～8℃/min)下从高温冷却；或者首先淬火到室温，而后在 350－700℃温度退火；或在盐浴中淬火(500－550℃)，而后退火。因为亚稳的 τ 相超过一定时间又分解为 β-Mn 和 Cr_5Al_8型结构，分解时

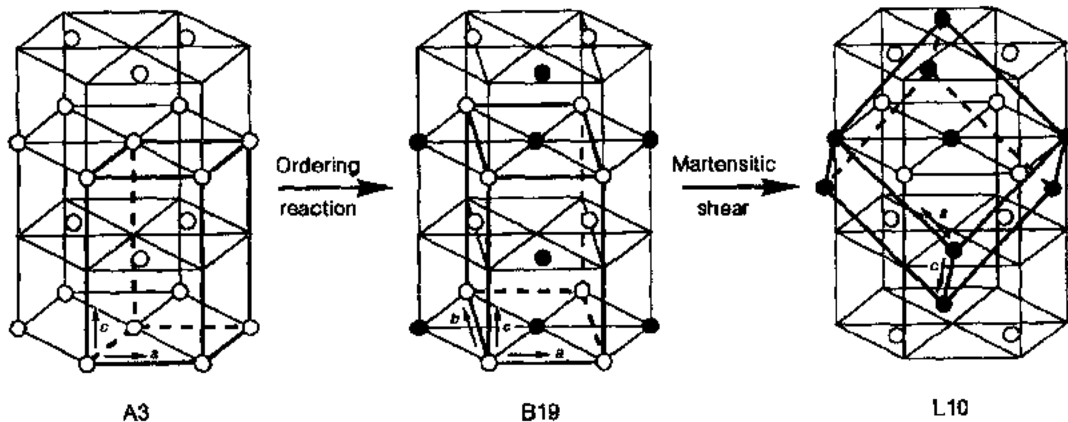


图 15-54 与 Mn-Al 永磁体形成相关的 A3 相(六角密堆)、B19 相(斜方)和 L10 相(面心四方)之间的结构关系。引自 Van den Broek(1979)

间依赖于退火温度和合金的成分，所以后两种方法热处理时间的选定必须很仔细。

• p. 515 •

Pareti 等人对 τ 相的磁性进行了广泛的研究(1986)。由图 15-55 可见，在 τ 相的均匀相区内增加 Mn 含量使居里温度增加和饱和磁化强度降低。T_c 的增加可以理解为非磁的 Al 被磁性的 Mn 替代后交换作用增加。饱和磁化强度的降低是由于多余的 Mn 占据(1/2,1/2,1/2)晶位，其磁矩与主晶格 Mn 的磁矩反平行耦合，最终使总饱和磁矩减少。由 SPD(奇异点)探测法测定的各向异性场随 Mn 含量的增加而稍有增加。Pareti 等人(1986)认为各向异性场 H_A 的增加并不是真正意义上的增加，只是由于各向异性常数 $K_1 = M_s H_A/2$ 几乎保持不变，而 M_s 随 Mn 含量的增加而减小。

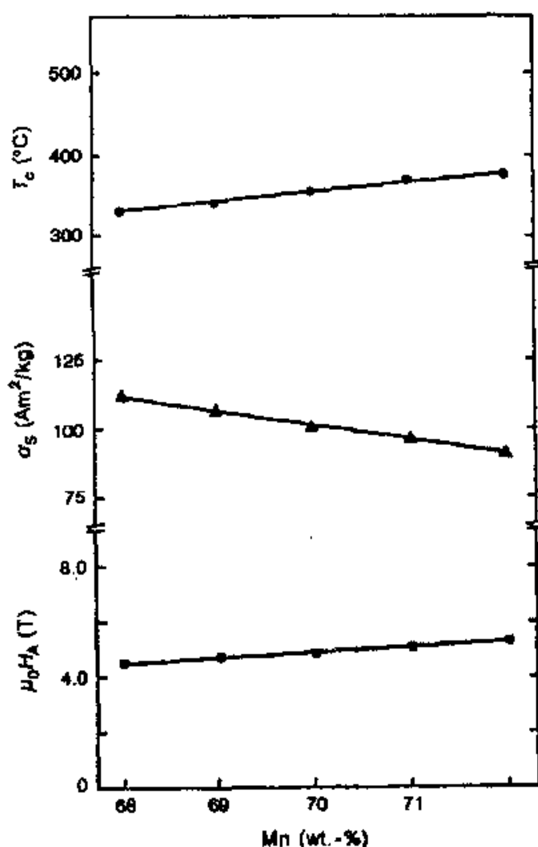


图 15-55 Mn_xAl_{100-x}合金 (wt. %)的居里温度(T_c)、饱和磁化强度(σ_s)与成分的关系。引自 Pareti 等人(1986)

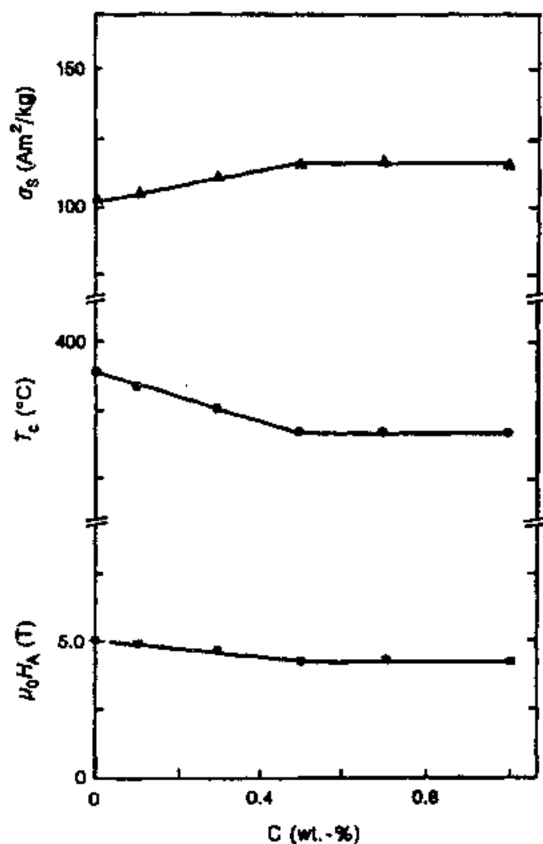


图 15-56 $Mn_{70.5}Al_{9.25}$(wt. %)合金的居里温度(T_c)、饱和磁化强度(σ_s)和各向异性场与成分的关系。引自 Pareti 等人(1986)

掺杂 C 可以较好地改善 τ 相的形成和分解过程(Kojima 等，1974；Ohtani 等，1977；Pareti 等，1986)。由图 15-56 可以看出 C 掺杂对饱和磁化强度有利，虽然居里温度实际上降低了。

• p. 516 •

用常规方法制备的 Mn Al 和 Mn-Al-C 磁体由高密度的微孪晶和反向畴界构成(Van Landuyt 等，1978，1980)。磁化强度的改变是通过非一致机制，且很有可能涉及畴界的形

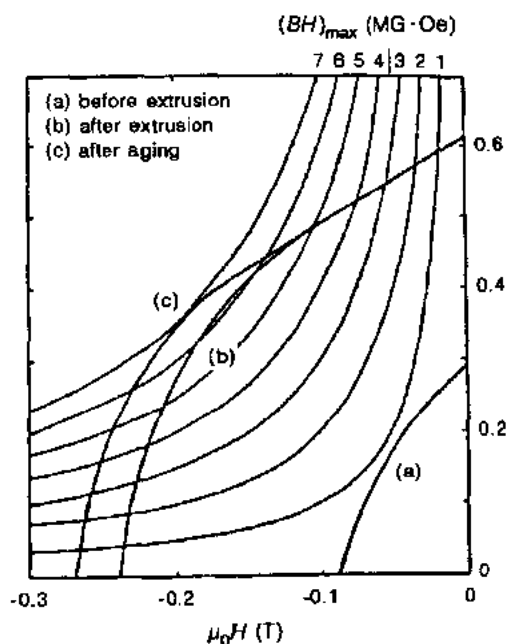


图 15-57 含 70wt. % Mn、29. 5wt. %Al 和 0. 5 wt. %C 的永磁体在制备工艺的不同阶段的退磁曲线。引自 Ohtani 等人(1977)

核和扩展(McCurrie 和 Viccary，1986)。所以这两种缺陷对这些材料的硬磁性均有影响。反向畴界完全由畴壁占据，而孪晶界只是部分被畴壁占据。这说明孪晶界是畴壁的钉扎位置，然而反向畴界不仅是畴壁的钉扎位置也是形核位置。在永磁材料中，不希望有较容易的反磁化及相应的低剩磁。如果用热压工艺制备磁体，磁性将显著提高(Ohtani 等，1977)。用这种方法可获得细小晶粒的微观结构，其中反相畴界很少或完全没有。实际上 Van Landuyt 等人(1980)用电子显微镜观察到热压的合金和常规生产的合金明显不同。虽然热压的合金仍有很多孪晶界，但样品饱和后看不到畴壁。与常规生产的磁体晶粒尺寸(≫10μm)相比，热压磁体的晶粒尺寸小得多(～0. 5－5μm)。一些晶粒的位错密度很高，而另外一些晶粒孪晶广泛分布，位错密度很低。另外，大部分的晶粒由大角晶界分开。既然反相畴界和畴壁在热压的磁体中都看不到，普遍认为畴壁存在于晶界中。

• p. 517 •

再结晶过程可能在小角晶界和大角晶界处受到抑制。碳化物 Mn_3AlC 细小的析出物几乎都在晶界形成，抑制了晶粒的进一步长大。因此所用的碳含量必须大于它在 τ 相中的溶解度。典型的生产流程包括以下几步：首先合金(70. 0wt. %Mn，29. 5wt. %Al)在 1100℃均匀化 1h，淬火到 500℃，而后在 600℃退火 30 分钟，经 700℃热压，压力为 80kg/mm²，面积缩小率为 7. 4。最后，热压的材料在 700℃时效 10 分钟(Ohtani 等，1977)。该过程不同阶段的典型退磁曲线示于图 15-57。可以得出，热压磁体的磁能积为 56kJ/m³ (7MGOe)。这个值虽然不高，但有必要同时考虑其他优点，如整个生产过程可以在空气中进行，原材料的成本很低，同样生产成本也低。

15. 7 Pt-Co 合金

Co-Pt 合金是少有的完全固溶的二元体系，高温淬火后 $Co_{1-x}Pt_x$ 的晶体结构是无序 f. c. c. 结构，但当合金在低温回火时，成分为 $x<0.23$ 的合金转变为 h. c. p. 结构，$0.40<x<0.75$ 的合金转变为有序的面心四方(f. c. t.)相，$x>0.75$ 的合金产生无序到有序的转变。

Co-Pt 合金作为特殊的永磁材料，主要是由于具有强单轴磁晶各向异性的 f. c. t. 相，其易磁化方向沿 c 轴。

图 15-58 为居里温度对成分的依赖关系以及在加热和冷却时 ε(h. c. p.)↔α(f. c. c.)

的相变曲线 A,B。由于 $Co_{1-x}Pt_x$合金的居里温度远远高于 ε→α 相变温度,当 x 值较小时其居里温度完全取决于高温相 α。

相反,$x>0.40$ 的合金的磁有序温度低于 f. c. c.↔f. c. t. 相变温度,所以两相的 T_c 值都可以得到。如图,f. c. t. 相(有序)比 f. c. c. 相(无序)的居里温度稍低。

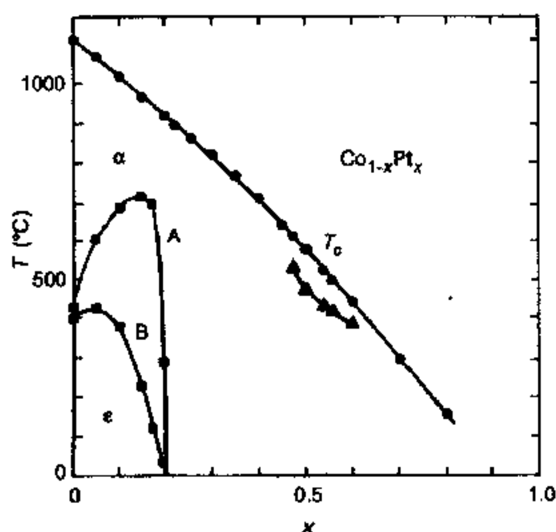


图 15-58 $Co_{1-x}Pt_x$合金的居里温度与成分的关系。(●)面心立方无序相,(▲)面心四方有序相。曲线 A 表示加热时 ε 相(六角密堆)→α 相面心立方)的转变温度;曲线 B 表示冷却时 α→ε 相转变温度。引自 Bolzoni 等人(1984)

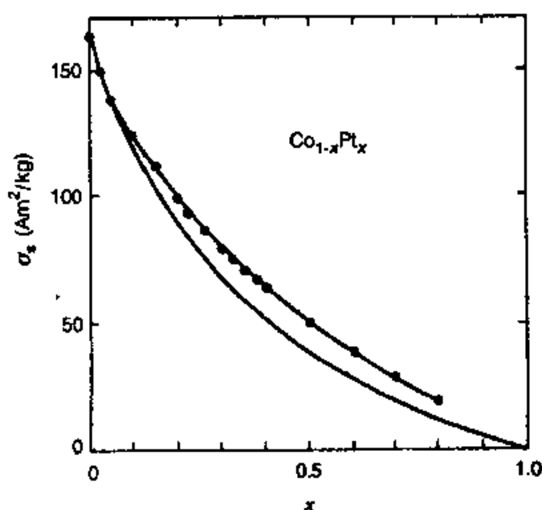


图 15-59 $Co_{1-x}Pt_x$合金的饱和磁化强度与成分的关系。下面的曲线表示简单磁稀释的情况。引自 Bolzoni(1984)

· p. 518 ·

f. c. c 相的饱和磁化强度与成分的依赖关系见图 15-59,并可与简单磁稀释相比较。

h. c. p. 和 f. c. t. 相都是硬磁材料,且都具有沿 c 轴的易磁化方向。Daalderop 等人(1992)用局域自旋密度近似的第一性原理能带结构计算法研究了磁各向异性和过渡族金属化合物中轨道磁矩的作用,PtCo 和 PdCo 的计算结果见图 15-60。其中将一定数量的价电子于 n 的各向异性能 ΔE^n 与相应的轨道磁矩各向异性 ΔL^n 作了比较,这两个量都为能带填充函数。从这些结果可以看出,除 Pt 化合物之外,这两个量符合得很好。从图 15-60 的下部可以看出,由于 Pt 的 5d 电子贡献极大,CoPt 中的各向异性能 ΔE^n 与 3d 轨道磁矩各向异性 ΔL^n 不再存在强的相互关系。由于 5d 电子强的自旋轨道耦合,5d 很小的感生磁矩就可对 ΔE^n 产生很大的影响。

· p. 519 ·

f. c. t. 相比 h. c. p. 相的各向异性场高一个数量级,后一相的 H_A 与浓度的关系和相应的 K_1+2K_2 值见图 15-61,K_1+2K_2 的最大值在等原子组分处。由于饱和磁化强度 M_s 随 x 的增加而急剧降低,当 H_A 表达为 $H_A=(2K_1+4K_2)/M_s$形式时,其最大值向更高的 x 值移动。Co-Pt 合金机械强度较大,不太实用,甚至不可能采用 15.2 节(见图 15-20)所述的粉末冶金法。幸运的是,已证明等原子成分的铸态 Co-Pt 合金热处理可以产生相当高

的矫顽力(与图 15-20 中的 E 法相似)。Kaneko 等人(1968)获得的结果见图 15-62，在比 f.c.c.-f.c.t. 相变温度足够低的某一给定温度下进行不同时间的时效热处理可以得到最大矫顽力，最优的退火温度大约在 680℃左右。据 Kaneko 等人(1968)的报道，如果第一级时效及时中断，不发生过时效，则第一级时效再加第二级时效可得到更好的效果。Kaneko 等人(1968)报道的合金首先在 680℃退火不同时间，随后在 600℃退火不同时间所得的结果见图 15-63。铸态磁体相应的磁能积可由图 15-64 的数据算出。

CoPt 合金在退火中产生的矫顽力是由于硬磁 f.c.t. 相的细小颗粒自高温 f.c.c. 相中析出。Kaneko 等人认为第一级退火主要是使 f.c.t 相细小颗粒析出，而第二级退火是使 f.c.t. 相磁晶各向异性增加，这可能是由该相中原子更有序引起。但是 Bolzoni 等人(1984)对这种解释提出了质疑，他们对 CoPt 合金在不同温度(600℃，650℃，720℃和 780℃)下进行足够长时间的时效，没有观察到任何 H_A 的增加。

由于含有 78wt.%Pt 的 Co-Pt 磁体非常贵(这些磁体的优点是有良好的延展性和化学惰性)，它们只小批量生产，主要用于医学植入。

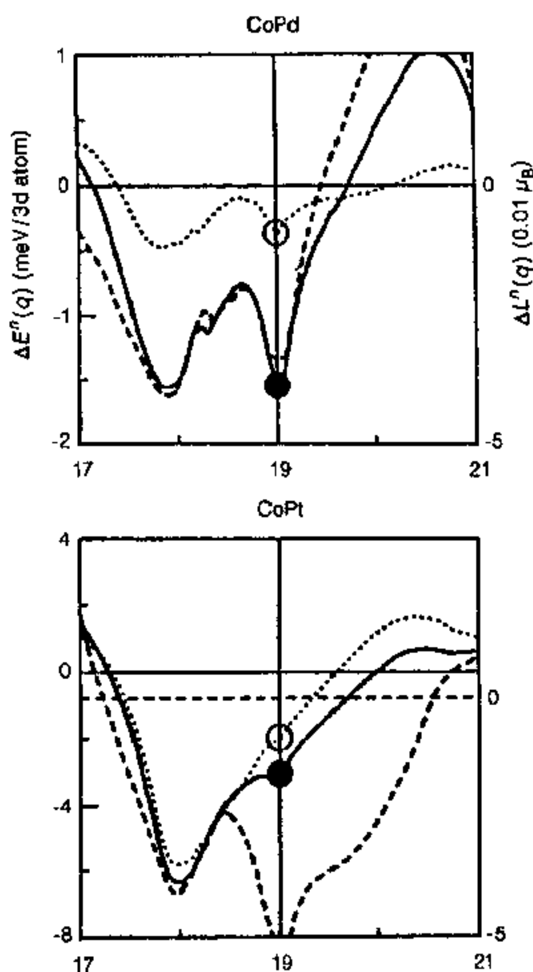


图 15-60 CoPd 和 CoPt 中每个 3d 原子的磁晶各向异性能 $\Delta E^n(q)$与能带填充参量 q 的关系。实线是考虑自旋轨道耦合和轨道极化的计算值，点线是不考虑轨道极化的计算值；长划线是每个 3d 原子的轨道角动量的各向异性 $\Delta L^n(q)$与 q 的关系(右纵坐标轴)。图中竖线代表实际的价电子数 n，实心和空心圆代表不同 n 值下计算的$\Delta E^n(n)$，水平长划线则是实验结果。引自 Daalderop 等人(1992)

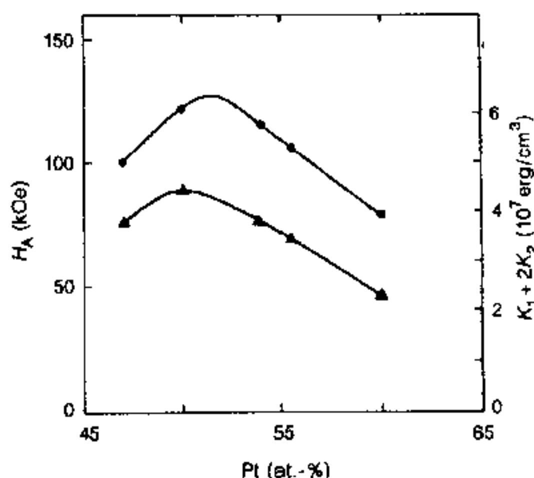


图 15-61 面心四方相的室温各向异性场(●)和相应的 K_1+2K_2值与成分的关系。这些值是利用面心立方相的 M_s 值计算得到的。引自 Bolzoni 等人(1984)

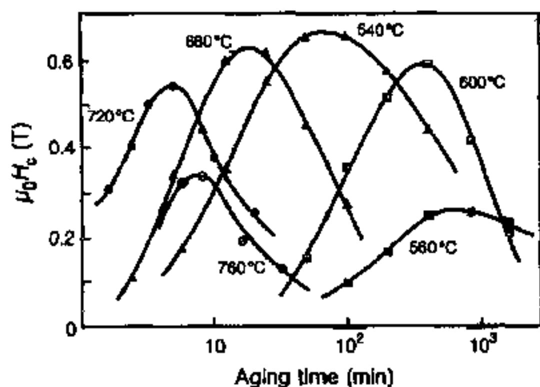


图 15-62　经 560，600，640，680，720 和 760℃时效后的内禀矫顽力 $_{J}H_{c}$。引自 Kaneko 等人(1968)

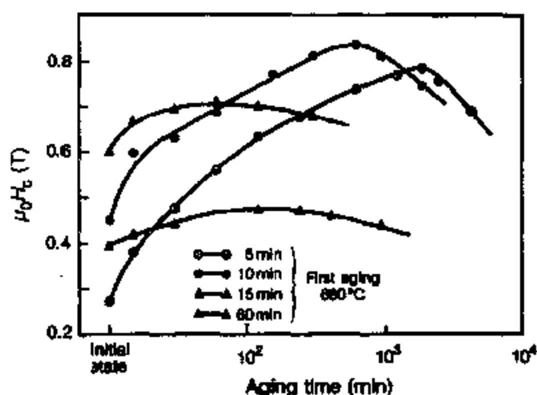


图 15-63　经 680℃一次时效再经 600℃二次时效后的内禀矫顽力 $_{J}H_{c}$。引自 Kaneko 等人(1968)

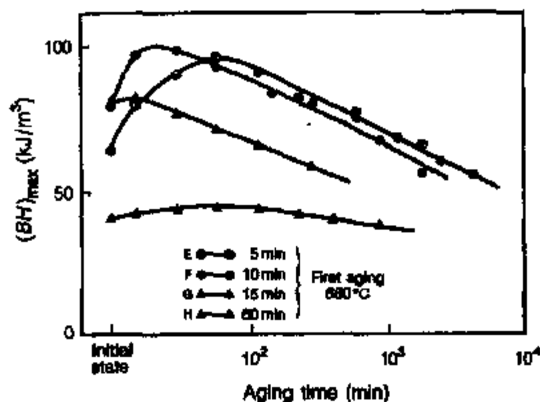


图 15-64　经 680℃一次时效再经 600℃二次时效后的最大磁能积。引自 Kaneko 等人(1968)

15.8 铁 氧 体

15.8.1 引言

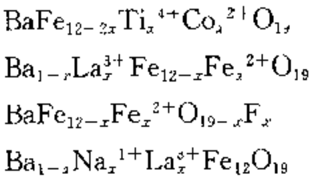
用于永磁的铁氧体是六角晶系铁氧体，也叫永磁铁氧体或 M 型铁氧体。这些六角晶系铁氧体一般的化学式为 $MeFe_{12}O_{19}$，其中 Me＝Ba，Sr 或 Pb。它们的硬磁性是由比较大的磁晶各向异性造成的。永磁铁氧体在永磁市场中起着非常重要的作用，主要是因为其单位有效磁能积的价格较低，原材料容易获得，且化学稳定性高。

• p. 521 •

15.8.2 晶体结构和磁性

M 型铁氧体为磁铅矿结构，即氧和 Me 离子在密排面，Fe 原子在间隙位置，如图 15-

65 所示。该结构可以分解为含有 Me 离子的六角结构与不含 Me 的尖晶石结构堆砌而成。每个单胞里含有两个化学式单位的 $MeFe_{12}O_{19}$，Fe^{3+} 离子分布在五个不等价的晶体学位置。这种结构的重要特征是替代只能在电荷守恒的情况下发生。下面的几个例子说明了这种电荷守恒：



$$BaFe_{12-2x}Ti_x^{4+}Co_x^{2+}O_{19}$$
$$Ba_{1-x}La_x^{3+}Fe_{12-x}Fe_x^{2+}O_{19}$$
$$BaFe_{12-x}Fe_x^{2+}O_{19-x}F_x$$
$$Ba_{1-2x}Na_x^{1+}La_x^{3+}Fe_{12}O_{19}$$

Kojima(1982)和 Kools(1986)的综述文章中给出了在 $BaFe_{12}O_{19}$中各种替代的详细研究结果。

$BaFe_{12}O_{19}$中每一个 Fe^{3+} 离子含 $5\mu_B$ 的磁矩。在相同晶体学位置的 Fe 离子磁矩是铁磁排列的。但不同晶体学位置的 Fe 离子磁矩间的耦合可能是铁磁的，也可能是反铁磁的。所有这些耦合都是由氧原子作为中心，通过超交换作用产生。从表 15-11 可见，当 Fe-O-Fe 的角度接近 180°，且 Fe-O-Fe 的距离较小时，则强烈地择优于铁磁耦合。总的自旋结构如图 15-65 中箭头所示。由图 15-66 的耦合情况可见，铁磁矩部分反平行耦合，导致了每单胞只有 $40\mu_B$ 的总磁矩。关于超交换作用详见本册第八章。

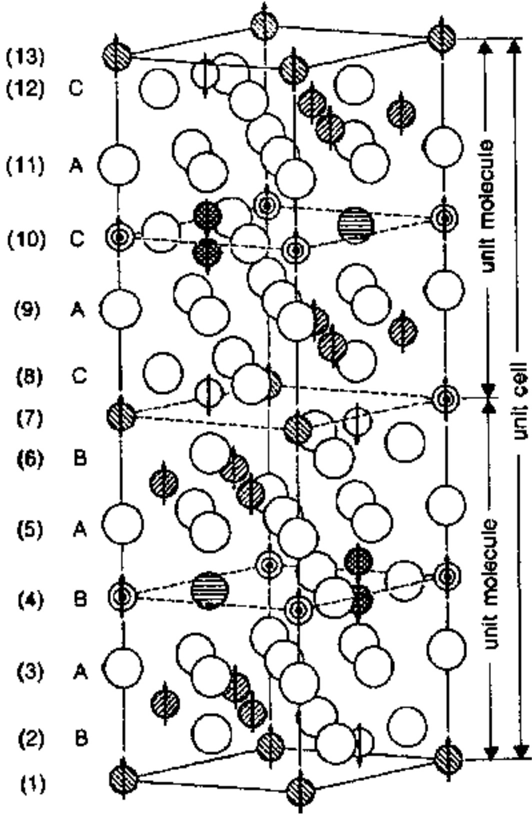


图 15-65 $BaFe_{12}O_{19}(Ba \cdot 6Fe_2O_3)$的晶体结构。$O^{2-}$离子形成一个沿[001]方向以 ACAC 堆垛的密堆结构。每五层氧中有一个氧原子被 Ba 原子取代(用水平阴影线表示)。铁原子用不同影线的小圆圈表示(12k，4f₂，2a，○4f，◎2b)。引自 Kojima(1982)

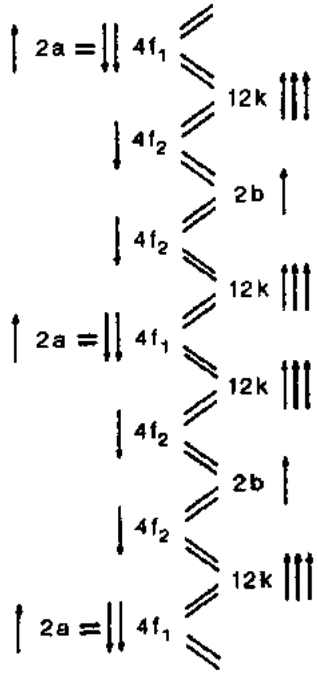


图 15-66 磁铅矿结构单胞中的交换耦合示意图。每个箭头表示一个 Fe 离子的磁矩。引自 Gorter(1957)

表 15-11 图 15-65 所示的 $BaFe_{12}O_{19}$结构中 Fe-O-Fe 键的键长、夹角及占不同晶位 n 的 Fe 原子 Fe(n)磁矩间交换参量计算值(Grill 和 Haberey，1974)

Bonds	Distances (Å)	Angles (degree)	Exchange parameters (K/μ_B^2)
↑Fe(b′)-O_{R2}-Fe(f_2)↓	1.886+2.060	142.41	$J_{bf2}=35.96$
↑Fe(b′)-O_{R2}-Fe(f_2)↓	1.886+2.060	132.55	
↓Fe(f_1)-O_{S1}-Fe(k)↑	1.897+2.092	126.55	$J_{kf1}=19.63$
↓Fe(f_1)-O_{S2}-Fe(K)↑	1.907+2.107	121.00	
↑Fe(a)-O_{S2}-Fe(f_1)↓	1.997+1.907	124.93	$J_{af1}=18.15$
↓Fe(f_2)-O_{R3}-Fe(k)↑	1.975+1.928	127.88	$J_{f2k}=4.08$
↑Fe(b′)-O_{R1}-Fe(k)↑	2.162+1.976	119.38	$J_{bk}=3.69$
↑Fe(b″)-O_{R1}-Fe(k)↑	2.472+1.976	119.38	
↑Fe(k)-O_{R1}-Fe(k)↑	1.976+1.976	97.99	$J_{kk}<0.1$
↑Fe(k)-O_{S1}-Fe(k)↑	2.092+2.092	88.17	
↑Fe(k)-O_{S2}-Fe(k)↑	2.107+2.107	90.08	
↑Fe(k)-O_{R3}-Fe(k)↑	1.928+1.928	98.05	
↑Fe(a)-O_{S2}-Fe(k)↑	1.995+2.107	95.84	$J_{ak}<0.1$
↓Fe(f_2)-O_{R2}-Fe(f_2)↓	2.060+2.060	84.64	$J_{f2f2}<0.1$

• p. 522 •

$MeFe_{12}O_{19}$化合物的居里温度相当高，当 Me=Ba，Sr 和 Pb 时，T_c 分别为 740K，750K 和 725K。对 M 铁氧体的兴趣在于它的饱和极化强度 J_s 与温度的依赖关系。Ba 铁氧体的结果见图 15-67。从图中可以看出 J_s 值随温度的降低而增加，比 Brillouin 函数预计的值增加得更慢，因此这些材料的室温 J_s 值较低(比上面提到的每化学式单位 $40\mu_B$ 的饱和磁矩值低得多)。然而，J_s 的温度系数相当高($-0.2\%K^{-1}$)。

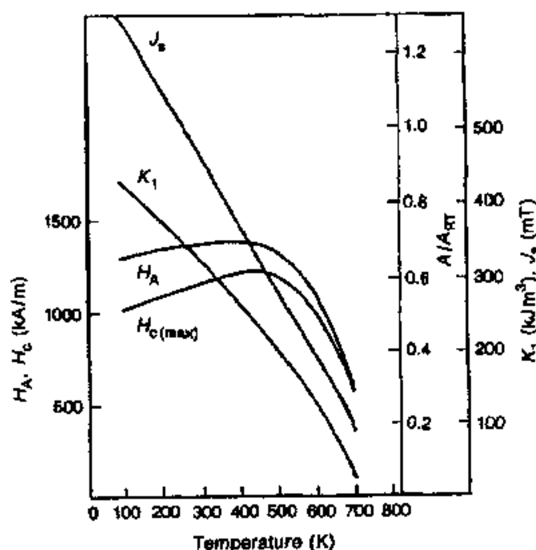


图 15-67 Ba 铁氧体的 J_s，K_1，H_A 和 H_c(max)与温度的关系。引自 Kools(1986)

• p. 523 •

一般认为 M 铁氧体的磁晶各向异性是由自旋轨道耦合引起的。当 c 轴为易磁化方向时，各向异性常数 K_1 是相当高的正值[详见式(15-22)]，而更高次的常数(K_2，K_3)小到可以忽略。

$BaFe_{12}O_{19}$的 K_1 和各向异性场 $H_A=2K_1/J_s$ 对温度的依赖关系见图 15-67。由于在低温范围内，J_s 随温度的降低比 K_1 更大，所以当温度升高时，H_A 先稍增高，然后降低。

15.8.3 制备工艺和矫顽力

各向异性和各向同性 M 基永磁铁氧体

可以用烧结或树脂粘结制成。前一类铁氧体在制备过程中粉末颗粒沿磁场方向择优取向，产生了高剩磁；后一种粉末颗粒为随机取向。各向异性烧结是最重要的一种工艺，典型制备流程见图 15-68。

原材料为 $MeCO_3$，Fe_2O_3及可能的添加物(SiO_2或 B_2O_3)。适量上述材料的粉末干混在一起，随后将混合物在圆盘造粒机上破碎成直径约为 5mm 的颗粒。在 1250℃的预烧过程中，原材料反应成化合物 $MeFe_{12}O_{19}$，再由钢球湿磨产生硬预烧细颗粒。湿磨产生的稠悬浮液中细小的粉末颗粒(最好是单晶)湿压时，在外加磁场的作用下有足够的动力沿磁场方向择优取向。压块首先进行干燥，然后在约 1250℃空气中烧结。在烧结中发生各向异性的收缩，因此如果对磁体尺寸精度要求很高，其后必须将烧结磁体的极面磨掉。关于铁氧体制备工艺的更多细节请参见 Stäblein(1982)的综述文章和 Van den Broek 及 Stuijts 的论文(1977)。

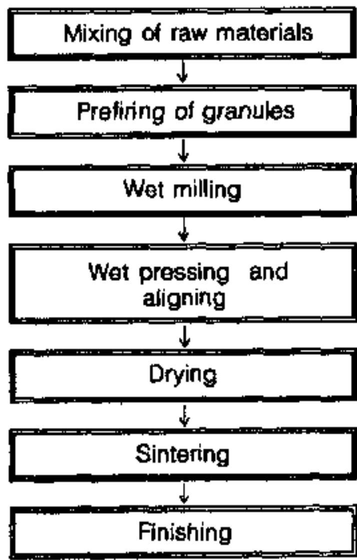


图 15-68 M 铁氧体的典型工艺流程

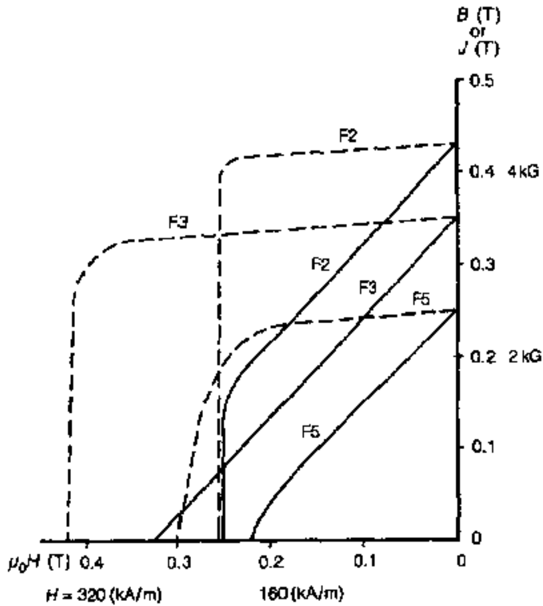


图 15-69 三种典型铁氧体的退磁曲线(实线)和内禀退磁曲线(虚线)(横坐标为 μ_0H)符号 F_n 对应表 15-12 中所列材料。引自 McCaig 和 Clegg(1987)

• p. 524 •

加添加物的目的主要是在预烧和烧结过程中减少晶粒的长大而控制磁体最终的微观结构。为了用微观结构参数来描述矫顽力，Kools(1986)使用了一个与 15.2.5 节中已讨论过的类似的表达式：

$$_JH_c = \alpha H_A - N_{eff}(J_s + B_r)/\mu_0 \qquad (15\text{-}53)$$

这里，α 与晶粒尺寸有关，N_{eff}与晶粒形状有关。磁体中含铁氧体的百分率和取向度也非常重要，因为它们在很大程度上决定 B_r 值。除了这种非一致反磁化的描述，也有一致反磁化矫顽力的描述(Heinecke，1966)。三类磁体的研究结果见图 15-69。更详尽的信息请参见 Kools(1986)，Mc Caig 和 Clegg(1987)的综述文章。

• p. 525 •

永磁铁氧体属于低成本、低性能的磁体，其应用非常广泛，主要应用于电动机各向异性整流子片、扬声器的各向异性环和分油器的大各向异性块。虽然矫顽力和剩磁的温度系数过高，但由于铁氧体化学稳定性较好且矫顽力随温度增加而增加，而不是降低，它的使用温度可以比室温高得多。永磁铁氧体明显的缺点是$(BH)_{max}$低（见表 15-12），所以通常磁体尺寸相对较大，这就限制了它们在重量和空间有限的磁性设备中的应用。

表 15-12 永磁铁氧体的磁性

每种材料按成分及工艺给出两个实例（数据摘自 Mc Caig 和 Clegg，1987）

Material	Description	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (kJm^{-3})	$_BH_c$ (kAm^{-1})	$_JH_c$ (kAm^{-1})
F1	sintered isotropic	0.2	6.4	136	>240
		0.23	8.4	152	
F2	sintered anisotropic high B_r	0.39	28.8	192	196
		0.43	34.4	200	204
F3	sintered anisotropic high H_c	0.35	22.4	260	336
		0.40	30.4	292	320
F4	bonded, flexible isotropic	0.1	2.4	76	
		0.17	5.6	128	
F5	bonded, flexible anisotropic	0.2	8.0	140	200
		0.25	12	176	240
F6	bonded, rigid, isotropic	0.13	2.8	72	
		0.14	3.2	84	
F7	bonded, rigid, anisotropic	0.2	7.3	120	
		0.3	16.0	185	225

15.9 参考文献

Anagnostou, M. S., Niarchos, D. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 88*, 100–104.

Asti, G. (1990), in: *Ferromagnetic Materials, Vol. 5*: Buschow, K. H. J., Wohlfarth, E. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.

Asti, G., Rinaldi, S. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 3600.

Belorizky, E., Fremy, M. A., Gavigan, J. P., Givord, D., Li, H. S. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 962.

Beuerle, T., Braun, P., Fähnle, M. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 94*, L11.

Bolzoni, F., Leccabue, F., Panizzieri, R., Pareti, L. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1625.

Bolzoni, F., Gavigan, J. P., Givord, D., Li, H. S., Moze, O., Pareti, L. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 66*, 158.

Braun, P. B., Goedkoop, J. A. (1963), *Acta Cryst. 16*, 737.

Brommer, P. E. (1991), *Physica B 173*, 277.

Buschow, K. H. J. (1987), *J. Less-Common Met. 134*, L17.

Buschow, K. H. J. (1988), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 4 *p.l.*: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland.

Buschow, K. H. J. (1991), *Rept. Progr. Phys. 54*, 1123.

Buschow, K. H. J. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 100*, 79.

Buschow, K. H. J., van Diepen, A. M., de Wijn, H. W. (1974), *Solid State Comm. 15*, 903.

Buschow, K. H. J., de Mooij, D. B., Zhong, X. P., de Boer, F. R. (1990), *Physica B 162*, 83.

Cadogan, J. M., Coey, J. M. D., Gavigan, J., Givord, D., Li, H. S. (1988), *J. Phys. F 18*, 779–787.

Chin, G. Y., Jin, S., Green, M. L., Sherwood, R. C., Wernick, J. H. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 2536.

Cochet-Muchy, D., Paidassi, S. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 249.

Coehoorn, R. (1989), *Phys. Rev. B 39*, 13072.

Coehoorn, R. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 11790–11797.

Coehoorn, R. (1991), *J. Magn. Magn. Mat. 99*, 55.

Coehoorn, R., de Waard, C. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 228–230.

Coehoorn, R., Duchateau, J. P. W. B., Denissen, C. J. M. (1988), *J. Appl. Phys. 65*, 704–709.

Coehoorn, R., Buschow, K. H. J., Dirken, M. W., Thiel, R. C. (1990), *Phys. Rev. B 42*, 4645.

Coey, J. M. D., Sun, H. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 87*, L254.

Coey, J. M. D., Li, H. S., Gavigan, J. P., Cadogan, J. M., Hu, B. P. (1989), *CEAM report 76-97*: Mitchell, I. V., Coey, J. M. D., Grivord, D., Harris, I. R., Hanitsch, R. (Ed.). London: Elsevier.

Croat, J. (1988), *Proc. 2nd Intl. Conf. on Rapidly Solidified Materials*, San Diego, March 1988.

Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., Pinkerton, F. E. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2078.

Daalderop, G. H. O., Coehoorn, R. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 104/107*, 1081.

Daalderop, G. H. O., Kelly, P. J., Schuurmans, M. F. H. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 104/107*, 737.

De Mooij, D. B., Buschow, K. H. J. (1988), *J. Less-Common Met. 142*, 349–357.

De Mooij, D. B., Eisses, J., Buschow, K. H. J., Martinek, G. (1992), *Journ. Alloys and Compds. 177*, L7.

Deportes, J., Givord, D., Lemaire, R., Nagai, H., Yang, Y. T. (1976), *J. Less-Common Met. 44*, 273.

De Vos, K. J. (1969), in: *Magnetism and Metallurgy*, Vol. 1, Chap. 9: Berkowitz, A. E., Kneller, E. (Eds.). New York: Academic Press, p. 473.

Dirken, M. W., Thiel, R. C., Coehoorn, R., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 94*, L15.

Ding, J., Rosenberg, M. (1990), *J. Less-Common Met. 166*, 313–318.

Durst, K. D., Kronmüller, K. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 59*, 86.

Durst, K. D., Kronmüller, H., Schneider, G. (1987), *Proc. of the 5th International Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys*, Bad Soden (FRG), 3 September 1987. Published by: Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V., p. 209.

Eisses, J., de Mooij, D. B., Buschow, K. H. J., Martinek, G. (1991), *J. Less-Common Met. 171*, 17.

Fidler, J., Grois, C., Tokunaga, M. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1948–1950.

Franse, J. J. M., Sinnema, S., Verhoef, R., Radwanski, R. J., de Boer, F. R., Menovsky, A. (1989), in: *CEAM Report*: Mitchell, I. V., Coey, J. M. D., Givord, D., Harris, I. R., Hanitsch, R. (Eds.). London: Elsevier, p. 175.

Givord, D., Tenaud, P., Viadieu, T., Hadjipanayis, G. C. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3454.

Givord, D., Tenaud, P., Viadieu, T. (1988), *IEEE Trans. Magn. MAG-24*, 1921.

Givord, D., Lu, O., Rossignol, M. F., Tenaud, P., Viadieu, T. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 183–188.

Gorter, E. W. (1957), *Proc. IEE 104 B*, 2555.

Greedan, J.E., Rao, V. V. S. (1973), *J. Solid State Chem. 6*, 1973.

Grieb, B., Fritz, K., Henig, E.-Th. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 6447.

Grill, A., Haberey, F. (1974), *Appl. Phys. 3*, 131.

Grössinger, R., Krewenka, R., Kirchmayr, H. R., Naastepad, P., Buschow, K. H. J. (1987), *J. Less-Common Met. 134*, L17.

Grössinger, R., Kou, X. C., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5596.

Gubbens, P. C. M., van der Kraan, A. M., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1989), *J. Magn. Magn. Mater. 80*, 265–270.

Gubbens, P. C. M., Moolenaar, A. A., Boender, G. J., van der Kraan, A. M., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 97*, 69.

Gueramian, M., Bezinge, A., Yvon, K., Muller, J.

(1987), *Solid State Comm. 64*, 639.
Heinecke, U. (1966), *Phys. Stat. Sol. 18*, 569.
Hirosawa, S., Matsuura, Y., Yamamoto, H., Fujimura, S., Sagawa, M., Yamauchi, H. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 873.
Hirosawa, S., Tomizawa, H., Mino, S., Hamamura, A. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1360–1963.
Hirosawa, S., Mino, S., Tomizawa, H. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5844–5846.
Homma, M., Horikoshi, E., Minowa, T., Okada, M. (1980), *Appl. Phys. Lett. 37*, 92.
Hu, B. P., Coey, J. M. D. (1991), *J. Less-Common Met. 171*, 33.
Hu, B. P., Li, H. S., Gavigan, J. P., Coey, J. M. D. (1990), *Phys. Rev. B 41*, 2221–2227.
Hutchings, M. T. (1964), *Solid State Phys. 16*, 227.
Hütten, A., Haasen, P. (1986), *J. Phys. (Paris) 47*, C7-205–209.
Hütten, A., Haasen, P. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, 1–11.
Ibberson, R. M., Moze, O., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Phys. Cond. Matter. 3*, 1219.
Ikuda, N., Okada, M., Homma, M., Minowa, T. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 5400.
Jaswal, S. S., Ren, Y. G., Sellmyer, D. J. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 4567.
Jaswal, S. S., Yelon, W. B., Hadjipanayis, G. C., Wang, Y. Z., Sellmyer, D. J. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 644.
Jin, S., Chin, G. Y. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 3187.
Jin, S., Gayle, N. V., Bernardini, J. E. (1980a), *IEEE Trans. Magn. MAG-16*, 1050.
Jin, S., Chin, G. Y., Wonsiewics, B. C. (1980b), *IEEE Trans. Magn. MAG-16*, 139.
Kaneko, H., Homma, M., Suzuki, K. (1968), *Trans. J. IM 9*, 124.
Kaneko, H., Homma, M., Nakamura, K. (1971), *AIP Proc. 5*, 1088.
Katter, M., Wecker, J., Schultz, L., Grössinger, R. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 92*, L14.
Knoch, K. G., Grieb, B., Henig, E. Th., Kronmüller, H., Petzow, G. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1951–1953.
Kojima, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 5: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 305.
Kojima, S., Ohtani, T., Kato, N., Kojima, K., Sakomoto, Y., Konno, M., Tsukamara, M., Kubo, T. (1974), *AIP Conf. Proc. 24*, 768.
Kools, F. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Eng*, Vol. 4: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, p. 2082.
Kou, X. C., Grössinger, R., Katter, M., Wecker, J., Schultz, L., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 2274.
Kronmüller, H., Durst, K. D., Sagawa, M. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 74*, 291–302.
Kronmüller, K. (1991), in: *Proc. NATO-ASI "Supermagnets, Hard Magnetic Materials"*: Long, G. J., Grandjean, F. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.
Kumar, K. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, R13.
Lee, R. W. (1985), *Appl. Phys. Lett. 46*, 790.
Lee, R. W., Brewer, E. G., Schafel, N. A. (1985), *IEEE Trans. Magn. MAG-21*, 1958.
Lemaire, R. (1966), *Cobalt 32*, 132.
Li, H. S., Coey, J. D. M. (1991), in: *Magnetic Materials*, Vol. 6: Buschow, K. H. J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publ.
Li, H. S., Hu, B. P., Gavigan, J. P., Coey, J. M. D., Pareti, L., Moze, O. (1988), *J. Phys. (Paris) 49*, C8-541.
Liu, J. F., Luo, H. L. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 94*, 43–48.
Liu, J. P., Bakker, D., de Boer, F. R., Jacobs, T. H., de Mooij, D. B., Buschow, K. H. J. (1990), *J. Less-Common Met. 170*, 109.
Liu, N. C., Stadelmaier, H. H., Schneider, G. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3574.
Livingston, J. D. (1973), *AIP Conf. Proc. 10*, 643.
Ma, B. M., Boltich, E. B., Sankar, S. G., Wallace, W. E., Malik, S. K., Tomy, C. V. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 6061.
Marcon, G., Peffen, R., Lemaire, H. (1978), *IEEE Trans. Magn. MAG-14*, 685.
Marusin, E. P., Bodak, O. I., Tsokol, A. O., Fundamenskii, V. F. (1985), *Sov. Phys. Crystallogr. 30*, 338.
McAlister, A. J., Murray, J. L. (1987), *Bull. Alloy Phase Diagr. 8*, 5.
McCaig, M., Clegg, A. G. (1987), *Permanent Magnets in Theory and Practice*. London: Pentech Press.
McCurrie, R. A. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 3: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 107.
McCurrie, R. A., Viccary, M. W. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 1849.
McGuiness, P. J., Devlin, E. J., Harris, I. R., Rozendaal, E., Ormerod, J. (1989), *J. Mat. Sci. 24*, 2541.
McGuiness, P. J., Zhang, X. J., Yin, X. J., Harris, I. R. (1990a), *J. Less-Common Met. 158*, 359.
McGuiness, P. J., Zhang, X. J., Forsyth, H., Harris, I. R. (1990b), *J. Less-Common Met. 162*, 379.
Miraglia, S., Soubeyroux, J. L., Kolbeck, C., Isnard, O., Fruchart, D., Guillot, M. (1991), *J. Less-Common Met. 171*, 51.
Nozières, J. P., Perrier de la Bâthie, R., Gavinet, J. (1988), *J. Phys. (Paris) 49*, C8-667.
Ohtani, T., Kato, N., Kojima, S., Kojima, K., Sakomoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M., Kubo, T. (1977), *IEEE Trans. Magn. MAG-13*, 1328.
Okada, M., Yamagishi, K., Homma, M. (1989), *Mater. Trans. JIM 30*, 374.
Ormerod, J. (1985), *J. Less-Common Met. 111*, 49.
Otani, Y., Hurley, D. F. P., Hong Sun, Coey, J. M. D. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5584.
Pareti, L., Bolzoni, F., Leccabue, F., Ermakov, A. E. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 3824.
Pinkerton, F. E. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 54–57*, 579.
Pinkerton, F. E., Van Wingerden, D. J. (1989), *IEEE*

Trans. Magn. MAG-25, 3306–3308.
Radwanski, R. J., Franse, J. J. M. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 74*, 43–50.
Ram, V. S., Gaunt, P. (1983), *J. Appl. Phys. 54*, 2872.
Rodewald, W., Schrey, P. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 206–208.
Rudowicz, C. (1985), *J. Phys. C 18*, 1415.
Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, M., Matsuura, Y. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 2083.
Sagawa, M., Tenaud, P., Vial, F., Hiraga, K. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1957–1959.
Salmans, L. R., Strnat, K., Hoffer, G. I. (1968), AFML Report TR-68-159.
Schnitzke, K., Schultz, L., Wecker, J., Katter, M. (1991), *Appl. Phys. Lett. 57*, 2853.
Schultz, L., Wecker, J. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 5711–5716.
Schultz, L., Schnitzke, K., Wecker, J. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 254–256.
Shen, B. G., Zhang, J. X., Yang, L. Y., Wo, F., Ning, T. S., Zhao, J. G., Guo, H. A., Zhan, W. S. (1991), *J. Less-Common Met. 167*, 339–344.
Shimoda, T., Akioka, K., Kobayashi, O., Yamagami, T. (1989), *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 4099.
Sinnema, S., Radwanski, R. J., Franse, J. J. M., de Mooij, D. B., Buschow, K. H. J. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 44*, 333.
Solzi, M., Pareti, L., Moze, O., David, W. I. F. (1989), *J. Appl. Phys. 64*, 5084–5087.
Stäblein, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 7: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 441.
Stoner, E. C., Wohlfarth, E. P. (1948), *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 240*, 599.
Strnat, K. (1988), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 4: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publ., p. 131.
Sucksmith, W., Thomson, J. E. (1954), *Proc. Roy. Soc. London A 225*, 362.
Sun, H., Coey, J. M. D., Otani, Y., Hurley, D. F. P. (1990a), *J. Phys. Cond. Matter 2*, 6465.
Sun, H., Otani, Y., Coey, J. M. D., Meekison, C. D., Jacubovics, J. P. (1990b), *J. Appl. Phys. 67*, 4659–4661.
Sun, H., Coey, J. M. D., Otani, Y., Hurley, D. P. F. (1990a), *J. Phys. Cond. Matter 2*, 6465.
Takeshita, T., Nakayama, R. (1990), *Proc. 11th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Application, Carnegie Mellon University*, Pittsburg, U.S.A. 1990, p. 49–71.
Tang, W., Zhou, S., Hu, B. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 94*, 67–73.
Van den Broek, C. A. M., Stuijts, A. L. (1977), *Philips Techn. Rev. 37*, 157.
Van den Broek, J. J., Donkersloot, H., van Tendeloo, G., van Landuyt, J. (1979), *Acta Met. 27*, 1497.
Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G., Van den Broek, J. J., Donkersloot, H., Zijlstra, H. (1978), *IEEE Trans. Magn. MAG-14*, 679.
Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G., Van den Broek, J. J., Donkersloot, H. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 15–18*, 1451.
Verhoef, R., de Boer, F. R., Jacobs, T. H., Buschow, K. H. J. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 4774.
Verhoef, R., de Boer, F. R., Zhang, Z. D., Buschow, K. H. J. (1988), *J. Magn. Magn. Mater. 75*, 319–322.
Vlasova, N. I., Kandaurova, G. S., Shur, Ya. S., Bykhanova, N. N. (1981), *Phys. Met. Metallogr. 51*, 1.
Wang, Y. Z., Hadjipanayis, G. C. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 83*, 249.
Wang, Y. Z., Hadjipanayis, G. C. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5565.
Yamada, M., Kato, H., Yamamoto, H., Nakagawa, Y. (1988), *Phys. Rev. 38*, 620–633.
Zhong, X. P., de Boer, F. R., de Mooij, D. B., Buschow, K. H. J. (1990), *J. Less-Common Met. 163*, 123–132.
Zhong, X. F., Ching, W. Y. (1989), *Phys. Rev. B39*, 12018.
Zijlstra, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.

一般阅读资料

Barbara, B., Gignoux, D., Vettier, C. (1988), *Lectures on Modern Magnetism*. Berlin: Springer.
Buschow, K. H. J. (1991), *Rept. Prog. Phys. 54*, 1123.
Kojima, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 5: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 305.
Kools, F. (1986), in: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Vol. 4: Bever, M. B. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, p. 2082.
Li, H. S., Coey, J. D. M. (1991), in: *Magnetic Materials*, Vol. 6: Buschow, K. H. J. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publ., p. 1.
McCaig, M., Clegg, A. G. (1987), *Permanent Magnets in Theory and Practice*. London: Pentech Press.
Strnat, K. (1988), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 4: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publ., p. 131.
Zijlstra, H. (1982), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.

16　磁致伸缩材料

James R. Cullen, Arthur E. Clark, Kristl B. Hathaway
Naval Surface Warfare Center, White Oak Laboratory
Silver Spring, MD, U. S. A.

（詹文山　唐成春　译　　詹文山　校）

目　录

符号与缩语表

A_l^m	晶场系数
B	磁感应强度
$B^{\gamma,l}$	磁弹性耦合系数
b_i	磁弹性耦合系数（笛卡儿形式）
C^{γ}	弹性常数
C_{ij}	弹性常数，笛卡儿形式
d, d_i, d_{31}, etc.	压磁常数
E_{el}, E_{mag}, E_{me}	弹性、磁性与磁弹性能量密度

g	Landé　因子
H, h	磁场
$\mathrm{H}, \mathrm{H}_{ex}, \mathrm{H}_{cf}, \mathrm{H}_{me}, \mathrm{H}_{el}$	磁、交换、晶场、磁弹性以及弹性哈密顿量
J_{ij}	交换能量
J, J	总角动量算符及相应的量子数
K	单轴各向异性
K_6^6	基面各向异性，六角晶系
L	磁机械耦合因子
L, L_z, L_j, l, L	轨道角动量算符及相应的量子数
$\Delta l/l$	相对长度变化
M, M_D	磁化强度
m	镜面对称
O_l^m	角动量的 Stevens 算符函数
S, S_i, S_j, S, m	自旋角动量算符及相应量子数
S^h, S^B	恒定场(感应强度)下的顺度
$S^{\tau,l}$	磁化方向余弦的对称基矢
T, T_x, T_c	温度(绝对)
t, t_{33}, etc.	应力
u	位移
V	电子势
Y	杨氏模量
Y_l^m	球谐函数
α, α_J	二阶 Stevens 因子，归一化 Stevens 因子
α^l	Stevens 系数
α_i	磁化强度的方向余弦
β_i	应变轴的方向余弦
β	四阶 Stevens 因子
γ	六阶 Stevens 因子
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$	应变和磁化强度的不可约表示
ε	应变
ϵ_i^Γ	对称应变分量
ϵ_{ij}	笛卡儿应变分量
θ	磁化强度和测量方向的夹角
$\lambda; \lambda_s$	饱和应变
$\lambda_{//}$	平行于磁化方向测量的应变
$\lambda^{\tau,l}$	饱和应变，对称性坐标系
$\lambda_{100}, \lambda_{111}$	饱和应变，笛卡儿坐标系

μ, μ^{t}, μ_0	磁导率
μ_B	波尔磁子
CEF	晶体电场
EMA	易磁化轴

· p. 532 ·

16.1 引　　言

16.1.1 磁致伸缩类型

磁致伸缩材料是指随磁化状态变化而自身尺寸相应改变的一类磁性材料。从这种意义上来讲，包括顺磁体、抗磁体、铁磁体以及亚铁磁体的所有磁性材料在某种程度上都有磁致伸缩性质。前两种材料中的磁致应变是很小的，例如 Pd 在 10kOe〔$10/(4\pi)\times10^6\text{Am}^{-1}$)的磁场下仅具有 10^{-8}的数量级。本章中的大部分内容只涉及到铁磁及亚铁磁材料，这两类材料的磁致应变的范围从铁基非晶的 10^{-5}到稀土金属的 10^{-2}。早期观察到的磁致伸缩现象出现在有关永磁体发声的报道中，当永磁体置于或靠近一个通有交变电流的线圈时，它将发出声音(Hunt,1954)。Joule 首次获得了可重复的实验结果，他测量了一根铁棒的纵向磁致伸缩，即沿棒的轴向磁化时棒长的相对变化。现在已经认识到一些性质截然不同的效应都与磁致伸缩有关。除上面提到的 Joule 效应外，还有它的逆效应，即材料在受到应力时磁化状态相应改变的现象，有时称之为 Villari 效应。在被磁化了的丝状棒中通过电流时，棒发生扭曲的现象称为 Wiedemann 效应。而扭曲一根磁化了的棒时观察到电流通过称为它的逆效应，即 Matteucci 效应。也有一些由于磁化状态变化引起弹性性质改变的情形，其中之一被称为 ΔE 效应，即磁致伸缩材料由于磁化状态的改变而引起杨氏模量的变化。相反，某些材料在受到变化的应力或应变时，它们的磁化率或磁导率也会变化。最后应该提到一种涉及到磁化状态变化时体积的改变，它与上面提到的效应多少有些不同，因为它们有完全不同的起源。体积的变化常常是由于在自旋极化的电子之间的各向同性的交换作用的变化引起的。这种机理并不产生 Joule 或 Wiedemann 效应。在一个被磁化的材料上施加一个流体静压力时，引起的磁化状态的改变，这是体积效应的逆效应。

16.1.2 起源

不论是金属还是绝缘体，只要材料中的电子是磁性极化的，那么这些电子之间的基本交换作用将导致应变，体积磁致伸缩便是源于这种应变。首先我们来区分体积应变与各向异性应变。仅仅能够与各向同性交换耦合的应变分量才是相对体积变化。铁磁体在低于居里温度下常常观察到的反常热膨胀与这种耦合有关。在某些材料中(Invars)，由于磁有序的发生，这种膨胀大到足以克服正常时的热收缩，以至于在一个宽阔的温度区域内有一个接近于零的净热收缩。Wassermann(1990)评述了这种性质以及一些相应的效应。本章中我们的注意力主要集中在 Joule 和 Wiedemann 效应(以及其逆效应)的材料上，这些效应通称为各向异性的磁致伸缩。

· p. 533 ·

各向异性的磁致伸缩是由电子和它们的原子环境之间的相互作用与应变的依从关系引起的。当然，不论是电子内部还是电子之间的自旋-轨道耦合以及自旋(轨道)的净极化度的存在也是必要的。虽然这些是磁致伸缩存在的必要物理要素，但预计磁弹性耦合系数的精确方法必须把这些要素综合起来加以考查，这种方法极大地依赖于电子的局域化程度及自旋-轨道和晶场耦合的相对大小。我们将依次讨论具有局域电子特征的过渡金属和

合金体系；具有局域电子特性和大的自旋-轨道耦合特征的稀土金属、合金和化合物体系；还有具有局域电子特性和大的晶场的铁氧体。

过渡族元素中引起磁弹性行为的电子是巡游的，并占有固定的结晶动量态和两种自旋状态中的任一种。由于 Pauli 排斥原理，对一个给定动量和自旋的状态只能有一个电子占据。所以在低温下大多数低能态均被填充，而严格定义的 Fermi 能级之上的所有状态实际上是空的。在铁磁性金属中，一种自旋态的占据数多于与它相反的自旋态的占据数。单电子极化度最大的是铁，其次是钴和镍[了解这些元素和它们合金的磁性，可以参考 Wohlfarth(1980)]。这些极化了的电子依靠电-声耦合与晶格畸变或静态声子相耦合。这种耦合作用跟电子与离子的质量比的平方根成比例，因而是较小的，可以作为微扰处理。它能被看作是 Fermi 面形状的轻微畸变。由于自旋-轨道耦合，这种畸变将引起自旋极化方向的旋转。通常由于这种畸变较小，只能使得在 Fermi 面附近的少数电子改变它们的轨道角动量，因此总的应变和自旋旋转的耦合(即磁弹性耦合系数)是很小的。然而在某种特殊情况下，这种畸变引起了轨道简并态的劈裂，由于 Fermi 面以上轨道是空的，而在它之下是被占据的，因而会产生一个净的轨道角动量。这种效应将导致磁致伸缩随温度不寻常的变化，以及数值上随合金成分的迅速的变化。轨道简并的劈裂被认为是 Fe-Ni 合金磁致伸缩及其符号变化的原因(Berger，1977)。在多数关于磁致伸缩的计算方法中，未受应变但自旋极化的能带电子态被作为未微扰态，而通常将自旋-轨道和形变势能作为微扰处理。晶体电场(CEFs)自动地被考虑作为能带结构计算的一部分。进行这种计算程序的通用方法已经由 Heine 等人(1984)概述过了。他们利用紧束缚近似处理能带电子，并预言了当 Fermi 能级从带底增加到带顶时，Joule 磁致伸缩至少要经历四次符号的改变。这解释了非晶 Fe(Co，Ni)合金的磁致伸缩符号的改变，并提出了 Co 或 Ni 对 Fe 原子替代的结果是引起单一的刚性带的 Fermi 能级升高的模型。其他作者利用更为真实的电子能带模型对某些特定的晶体材料进行了计算。按照与实验符合的情况，最为成功的当属 Ohta 和 Shimizu(1982)对 Fe 进行的计算。

• p. 534 •

与过渡元素和合金相反，稀土金属、合金和化合物的理论描述得到了令人满意的进展(Elliott，1972；Coqblin，1977)。这类材料中稀土元素的 4f 电子贡献了大部分的磁化强度，并导致了磁弹性耦合能，进而产生了磁致伸缩。三价稀土离子行为的特点可以概述如下：(1)强烈的原子中心势产生了 $4f^n$ 组态(n 是 4f 电子的数目)。除了像 Ce 等的特殊情形，这种组态对稀土离子来说是稳定的，即价态波动可以被忽略。(2)由于 4f 电子之间的库仑和交换力的作用，4f 组态的简并度得到很大的提高，因而总的合能级可以由总的轨道量子数(L)和总的自旋量子数(S)的矢量和得到。基态由 Hund 规则给出，即 S 取最大值，对最大的 S 值 L 取最大。(3)自旋-轨道耦合比原子之间的作用要强烈得多，因而总的角动量是一个好量子数。这种耦合强烈到足以确保在室温下仅仅只有具有最低能量的 J 多重态被占据，在这多重态中，$J=L\pm S$，$\pm$号依据 4f 壳层是少于还是多于半满。Elliott(1972)给出了基态($J=L\pm S$)与最近的激发态的能量差别。仅在 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 时这个能量差别少于 0.1eV；对于其他的离子，这个差别是极大的，以至于仅用基态 J 就足以描述磁性和磁弹性性质。(4)各向异性的 4f 电荷分布(对 $L\neq0$ 组态)和源于导带电子及其他离子的不均匀的电势之间的相互作用能，以及 4f 自旋和导电电子自旋之间的交换耦合能，是下两个

重要的能量。前者与晶体电场成比例，通常具有 0.01eV 的数量级。交换作用能通常用与居里温度相当的能量来量度。对稀土金属及不含过渡元素的稀土化合物，居里温度(T_c)低于或等于室温(0.025eV)，所以这两个能量具有相同的数量级，因而必须等同考虑。然而对某些稀土-过渡元素化合物，T_c 远高于室温，所以在对仅含有交换作用项的哈密顿量

$$\mathrm{H}_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ij}\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \tag{16-1}$$

进行对角化时，把晶场能作为微扰来处理是合理的。J_{ij}是格位 i 和 j 上的两个自旋的交换作用能。

由于内部 4f 电子间强烈的自旋-轨道耦合，$\boldsymbol{S}$ 通常与 $\boldsymbol{J}$ 成比例：

$$S = (g-1)J \tag{16-2}$$

这里 g 是 Landé 因子：

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{16-3}$$

• p. 535 •

CEF 可以用 $\boldsymbol{J}$ 来表示，这里的 $\boldsymbol{J}$ 被看作是量子力学矢量算符。Stevens(1952)首先指出电势 $\sum_i V(r_i)$的 $\boldsymbol{J}$ 重矩阵元素可以表示成为等价算符和周围粒子的坐标的乘积，等价算符可以写成 $\boldsymbol{J}$ 和一个仅依赖于标量 J,L,S 的系数的乘积，r_i 是第 i 个 4f 电子的位置。因此，

$$\sum_i V(r_i) \to \sum_l \sum_m \alpha^l A_l^{|m|} O_l^{|m|}(J) \equiv \mathrm{H}_{cf} \tag{16-4}$$

这里，α^l 是 Stevens 系数，它是 L，S 和 J 的函数，对应 $l=2,4,6$ 通常分别被相应标记为 α,β,γ。对三价稀土离子，它们的值列在表 16-1 中。$O_l^{|m|}$ 和球谐函数 $Y_l^{|m|}$ 密切相关，即按照 Stevens 给出的方法，将 J_x,J_y,J_z 对应替代坐标 x,y,z。可以得到 $O_l^{|m|}$ 的代数表达式(Hutchings，1966)。$A_l^{|m|}$ 是近邻离子坐标的函数，依赖外层 p，d 电子的各向异性的电荷分布。在某些稀土化合物的轨道-轨道耦合作用，即 $L_i \cdot L_j$，也是很重要的(Morin 和 Schmitt，1990)。

表 16-1 +3 价稀土离子的电子的多极性质(Elliott，1972)

3+Ion	$\alpha\times10^2$	$\beta\times10^4$	$\gamma\times10^6$
Ce	−5.71	63.5	0
Pr	−2.10	−7.35	61.0
Nd	−6.43	−2.91	−38.0
Pm	0.771	4.08	60.8
Sm	4.13	25.0	0
Tb	−1.01	1.22	−1.12
Dy	−0.635	−0.592	1.03
Ho	−0.222	−0.333	−1.30
Er	0.254	0.444	2.07
Tm	1.01	1.63	−5.60
Yb	3.17	−17.3	148.0

最后，还有磁弹性能 H_{me}，它是由晶格畸变引起的各向异性能量的改变，其形式可以通过对依赖于结构的量 J_{ij}和 $A_l^{|m|}$ 进行应变 ε 的幂展开来得到。在大多数情况下，仅保留到一阶项就足够了。有效哈密顿量可表示为：

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_{ex} + \mathrm{H}_{cf} + \mathrm{H}_{me} + \mathrm{H}_{el} \tag{16-5}$$

式(16-5)中的最后一项是弹性能，与应变的平方项成比例。关于用 $\boldsymbol{J}$ 和 $O_l^{|m|}$ 的矩阵元素表示的平衡应变的量子力学问题的进一步的细节可以从 Morin 和 Schmitt 的评论文章中看到。在整个这篇文献中 H_{ex}均用分子场理论来处理。这种近似方法得到了一种虽然是数

值上的但意义很清楚的关于磁致伸缩的处理方案，包括它随温度及磁化方向的依赖关系。当 H_{cf}很小时，在处理磁致伸缩时完全可以忽略它，此时仅包含交换作用的哈密顿量的基态就能够被用来计算零温时的磁致伸缩。它直接是和二阶 Stevens 因子 α 倍 $O_2^0(J)$与一个依赖于结构的项和 4f 电子的半径的均方值的乘积成比例。量 $\alpha O_2^0(J)=\alpha_J$ 几乎包含了同结构的稀土化合物磁致伸缩的所有的变化关系。当 H_{cf}很小时，已经得到了一种自发磁致伸缩随温度变化关系的有效的解析理论(Callen 和 Callen，1965)。

第三类材料是带有过渡族元素的绝缘体化合物，如氧化物、铁氧体、正交铁氧体(orthoferrites)等，这类化合物具有未满的 d 壳层而不是像在稀土中的 f 壳层。最大的能量依然是原子内部的库仑和交换作用项，即保证 L 和 S 是好量子数。然而在比这两者小的能量中，自旋-轨道耦合和晶场能通常具有相同的数量级，使得再也不可能对这类化合物使用一种统一的方案，即用一套少数几个参数(如 g,α,β,γ)去确定磁各向异性和磁致伸缩的大小。尽管如此，为了解释铁氧体尖晶石的某些测量结果，还是建立了一些模型。Slonczewski(1961)发展了 Co^{2+}的单离子理论去解释在 $CoFe_2O_4$ 中的大磁致伸缩现象。而用相似的方法去解释 $Fe_3O_4(Fe^{2+})$时出现的差别，则被归因于价态的波动(Belov 等，1985)。

上述的三类磁致伸缩材料均包括非晶态、晶态以及多晶态。Chen(1980)综述了玻璃态金属的性质，包括结构、力学与磁性质。金属和绝缘体玻璃的这些以及其他特性的细节描述可以参阅 Moorjani 和 Coey(1984)的著作。

在下一节中将给出依赖于磁化方向和测量方向的单晶体的磁致伸缩的唯象理论。它也可以运用到上述的三类磁致伸缩材料，而仅仅在稀土金属和某些稀土化合物这种特殊的情况下，才能从微观理论形式上确定方程的系数。即使在这种情形下，系数的全部数值(如在立方体系材料中的 $\lambda_{111},\lambda_{100}$)也从来没有精确地计算出来。本节也包含了温度效应的简短的讨论以及有关多晶的理论。结尾给出了磁致伸缩系数的测量值的汇编及当前工作的重点。早期得到结果的讨论可以参阅 Carr(1959)和 Clark(1980)的评论。

在 16.3 节中将讨论压磁性，即由于磁场的改变而导致磁致伸缩应变的改变。为了描述这种现象，采用了一种热力学的方法。引入磁机械耦合因子来直接描述这种转换作用。讨论了当这个因子很大时的测量问题，并描述了它随压力和磁场关系的一个简单的旋转模型。

当前，许多关于压磁性材料的工作集中在研究大耦合因子的非晶金属材料。这些材料以及其他非晶磁弹性材料具有足够的饱和磁致伸缩和趋近于零的磁各向异性的优良特性。

目前存在着三类常见的只需要 10^6Ks^{-1}或更少的快淬速率的快淬合金，即：

(1)含有 10%－30%的类金属(P,B,Si,C,S)的过渡金属合金或贵金属合金(金属-类金属合金)；

(2)前过渡金属-后过渡金属合金(前过渡金属包括 Zr,Nb,Ta,Ti，后过渡金属包括 Fe,Co,Ni,Cu,Pd)；

(3)含有第 IIA 族金属(Mg,Ca,Be)的合金。

• p.537 •

需更高快淬速率($>10^6Ks^{-1}$)的合金不易形成，通常是由气相淀积方法形成。它们的磁致伸缩行为最令人感兴趣的是稀土过渡金属合金和稀土金属合金。在我们下面对非晶态合金的磁致伸缩和压磁性的讨论中，主要集中在对金属-类金属合金，尤其是对 Fe 基体

系的讨论。其次是气相淀积的稀土-过渡元素合金。最为稳定的非晶态合金是具有金属-类金属类型的。使用多个类金属时可以增强它们形成玻璃态的能力和稳定性，如 Fe-B-Si 合金。使晶化温度 T_x 超过居里温度 T_c 的材料中掺杂显得尤其重要。科研和工艺上使用的金属-类金属合金通常是用熔融旋转技术来制备的，这类技术是将合金制成缎带形状，继而用诸如磁场下接近居里温度退火的方法进行进一步处理。这种过程明显要求 $T_x>T_c$。Fe-B-Si 合金的压磁性将在 16.3.2 节中加以讨论。

16.2 晶体的饱和磁致伸缩

16.2.1 单晶体唯象理论

通常将磁性材料的磁致伸缩性质分为：与磁化饱和的铁磁体或亚铁磁体的磁化强度转动有关的磁致伸缩；与它们的磁化强度大小变化有关的磁致伸缩。我们开始讨论与磁化饱和的铁磁体或亚铁磁体的磁化强度转动有关的磁致伸缩。

由饱和磁化材料的磁化强度的转动所诱导的应变的大小依赖于测量应变的方向及相对于材料晶轴的磁化强度。仅在非晶或各向同性的多晶中，磁致伸缩应变是与测量方向无关的，它仅依赖于磁化强度方向和测量方向的夹角。为说明这种方向依赖性，我们用磁化强度相对于晶轴的方向余弦(α_i)和测量方向相对于晶轴的方向余弦(β_i)给出立方晶体的相对长度变化：

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_x^2\beta_x^2+\alpha_y^2\beta_y^2+\alpha_z^2\beta_z^2)+3\lambda_{111}(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+\alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_z+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z) \tag{16-6}$$

磁致伸缩参数 λ_{111} 和 λ_{100} 的意义显然是考虑了两种可能的测量方式。

假定测量方向在[100]轴，即 $\beta_x=1,\beta_y=\beta_z=0$，那么，

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_x^2-\frac{1}{3}\right) \tag{16-7}$$

因此 λ_{100} 表示磁化沿[100]时的沿同方向的长度变化，在这个测量方向上可得到的最大应变是

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{/\!/}-\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\perp}=\frac{3}{2}\lambda_{100} \tag{16-8}$$

它是磁化强度从垂直于[100]轴旋转到平行于[100]轴得到的。同样考虑[111]测量方向($\beta_x=\beta_y=\beta_z=1/\sqrt{3}$)，给出

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{/\!/}-\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\perp}=\frac{3}{2}\lambda_{111} \tag{16-9}$$

式中 λ_{111} 表示当磁化沿[111]时同方向的长度的变化。

• p. 538 •

• p. 539 •

对非晶或多晶各向同性体，仅有一个磁致伸缩应变参数 λ_s，

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right) \tag{16-10}$$

θ 是磁化强度和测量方向的夹角。注意到在具有各向同性磁致伸缩的立方晶体中 $\lambda_{111}=$

λ_{100}，那么从后一个方程得到 $\lambda_{111}=\lambda_{100}=\lambda_s$。但是通常在各向同性材料中，$\lambda_s$ 并不简单地和一套磁致伸缩应变参数相关，这是因为非晶或多晶材料甚至单晶体合金的局域结构极可能是高度各向异性和可变的。我们将在 16.2.3 节中着手处理各向同性多晶体局域的和平均的磁致伸缩之间的关系。

返回到单晶材料，我们用唯象方法来描述一种基于对称性的能量，用这个能量能推导出上面提到的表达式以及对四方或更低对称性材料类似的表达式。考虑到磁化强度的方向上在实施晶格对称操作时，磁性晶体的能量表达式必须保持不变。也就是说，例如沿立方晶体的[100]轴磁化时，能量的对称并不是立方的，而是四方的。即使是最大的磁致伸缩晶体，其应变也只是百分之一或者更低，所以通常将晶体的能量按应变展开也就足够了，用公式表达为：

$$E = E_c + \varepsilon \frac{\partial E_c}{\partial \varepsilon} \tag{16-11}$$

这里 E_c 是未受应变晶体的能量，ε 表示应变张量的六个分量。E_c 是各向异性能，它是 α_i 的函数，这个函数在对未应变(高对称性)晶体实施对称操作时保持不变。上式中的第二项是磁弹性能 E_{me}，它也是当对 α_i 和应变分量实施同样的对称操作时保持不变性。因面为了获得依赖于应变和磁化强度取向的那个能量部分的表达式，必须加上由于应变的存在而导致的弹性能的增加。磁弹性能在最低阶上是应变与所有 α_i 一种组合的内积，以使 E_{me} 在晶体对称操作下保持不变。为了找到对一个给定的对称体系的六个应变分量和三个方向余弦的正确的组合，首先按照晶体自身变换群的不可约表示的组合来分别表示应变和 α_i 是便利的。在应变情况下，对一阶磁弹性能仅需要合适的线性组合，在表 16-2 中给出了立方和六角体系的结果。Greek 用 α,β,γ 标记给出了不同的表示方法。在图 16-1 中描绘了立方和六角晶体的这些对称应变，α 是全对称表示，在立方情形下它代表体积的相对变化。注意在六角体系，实际上在所有低于立方的对称场合下，有两类独立的全对称类的表示，一种合适的方案是选取体积相对变化和 $(1/2)[2\varepsilon_{zz}-(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})]$。在表 16-2 中它们被标记为 ε_1^α 和 ε_2^α，但在图 16-1 中相应于 c 轴和基面尺寸变化，我们使用了不同的表示组合来分别标记 ε_1^α 和 ε_2^α。而对于方向余弦，用与应变相同的不可约表示构成的基函数的多项式具有 α_i 的二阶、四阶、六阶和更高阶。对立方和六角对称，直到并包括了六阶的基函数被列在表 16-3 中(Bell,1954)。通过对称应变和每一个不可约表示的方向余弦多项式的直积，乘以一个磁弹性常数，然后对所有不同的对称表示求和，这样可以得到一级磁弹性能。对于五种对称体系中的三种 432，43m 及 $m3m$，这里使用了国际通用的简单标记(Kittle,1957)，可得到下列关系式(Callen 和 Callen,1965)：

表 16-2　立方和六角晶体的对称应变(Clark,1980)

Cubic		Hexagonal	
ε^α	$\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz}$	$\varepsilon^{\alpha,1}$	$\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz}$
ε_1^γ	$(1/2)(2\varepsilon_{zz}-\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})$	$\varepsilon^{\alpha,2}$	$(1/2)(2\varepsilon_{zz}-\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})$
ε_2^γ	$(\sqrt{3}/2)(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})$	ε_1^γ	$\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}$
$\varepsilon_1^\varepsilon$	ε_{xy}	ε_2^γ	ε_{xy}
$\varepsilon_2^\varepsilon$	ε_{xz}	$\varepsilon_1^\varepsilon$	ε_{xz}
$\varepsilon_3^\varepsilon$	ε_{yz}	$\varepsilon_2^\varepsilon$	ε_{yz}

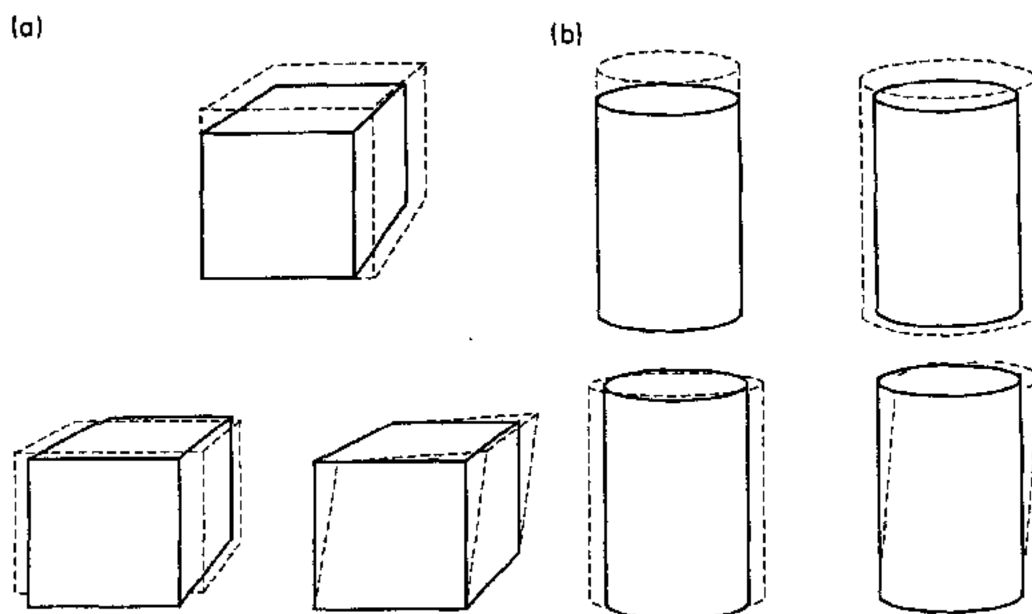


图 16 1　对称或归一的应变模式

(a)立方柱;(b)圆柱

$$E_{me}|_{cubic}=\sum_{l}B^{\alpha,l}\varepsilon^{\alpha,l}S^{\alpha,l}+B^{\gamma,l}\sum_{i=1}^{2}\varepsilon_i^{\gamma}S_i^{\gamma,l}+B^{\varepsilon,l}\sum_{i=1}^{3}\varepsilon_i^{\varepsilon}S_i^{\varepsilon,l} \tag{16-12}$$

表 16-3　立方和六角晶格的基函数(Bell,1954)

	Cubic		Hexagonal
$S^{\alpha,0}$	$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2=1$	$S^{\alpha,0}$	$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2=1$
$S_1^{\gamma,2}$	$\frac{1}{2}(2\alpha_z^2-\alpha_x^2-\alpha_y^2)$	$S^{\alpha,2}$	$\alpha_z^2-1/3$
$S_2^{\gamma,2}$	$(\sqrt{3}/2)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)$	$S_1^{\gamma,2}$	$\frac{1}{2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)$
$S_1^{\varepsilon,2}$	$\alpha_y\alpha_z$	$S_2^{\gamma,2}$	$\alpha_x\alpha_y$
$S_2^{\varepsilon,2}$	$\alpha_x\alpha_z$	$S_1^{\varepsilon,2}$	$\alpha_x\alpha_z$
$S_3^{\varepsilon,2}$	$\alpha_x\alpha_y$	$S_2^{\varepsilon,2}$	$\alpha_y\alpha_z$
$S^{\alpha,4}$	$\alpha_x^4+\alpha_y^4+\alpha_z^4-3/5$	$S^{\alpha,4}$	$\alpha_z^4-6/7(\alpha_z^2-1/3)-1/5$
$S_1^{\gamma,4}$	$2\alpha_z^4-\alpha_x^4-\alpha_y^4-(6/7)(2\alpha_z^2-\alpha_x^2-\alpha_y^2)$	$S_1^{\gamma,4}$	$(1/2)[\alpha_z^2(\alpha_x^2-\alpha_y^2)-(1/7)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)]$
$S_2^{\gamma,4}$	$\sqrt{3}[(\alpha_x^4-\alpha_y^4)-(6/7)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)]$	$S_2^{\gamma,4}$	$\alpha_z^2(\alpha_x^2-\alpha_y^2)-(1/7)\alpha_x\alpha_y$
$S_1^{\varepsilon,4}$	$\alpha_x^2\alpha_y\alpha_z-(1/7)\alpha_y\alpha_z$	$S_1^{\gamma,4'}$	$\alpha_x^4-6\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^4$
$S_2^{\varepsilon,4}$	$\alpha_y^2\alpha_x\alpha_z-(1/7)\alpha_x\alpha_z$	$S_2^{\gamma,4'}$	$(\alpha_x^2-\alpha_y^2)\alpha_x\alpha_y$
$S_3^{\varepsilon,4}$	$\alpha_z^2\alpha_x\alpha_y-(1/7)\alpha_x\alpha_y$	$S_1^{\varepsilon,4}$	$\alpha_z^3\alpha_x-(3/7)\alpha_z\alpha_x$
$S^{\alpha,6}$	$\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2+(1/22)(\alpha_x^4+\alpha_y^4+\alpha_z^4-3/5)-1/105$	$S_2^{\varepsilon,4}$	$\alpha_z^3\alpha_y-(3/7)\alpha_z\alpha_y$
$S_1^{\gamma,6}$	$2\alpha_z^6-\alpha_x^2-\alpha_y^2-(15/11)(2\alpha_z^4-\alpha_x^4-\alpha_y^4)+(5/11)(2\alpha_x^2-\alpha_y^2-\alpha_z^2)$	$S^{\alpha,6}$	$\alpha_z^6-(5/11)(\alpha_z^4-\alpha_z^2)+85/23$
$S_2^{\gamma,6}$	$\sqrt{3}[\alpha_x^6-\alpha_y^6-(15/11)(\alpha_x^4-\alpha_y^4)+(5/11)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)]$	$S^{\alpha,6'}$	$\alpha_x^6-15\alpha_x^4\alpha_y^2-15\alpha_x^2\alpha_y^4-\alpha_y^6$
$S_1^{\varepsilon,6}$	$[\alpha_x^4-(6/11)\alpha_x^2+1/33]\alpha_y\alpha_z$	$S_1^{\gamma,6}$	$(1/2)[\alpha_z^4-(6/11)\alpha_z^2+1/33](\alpha_x^2-\alpha_y^2)$
$S_2^{\varepsilon,6}$	$[\alpha_y^4-(6/11)\alpha_y^2+1/33]\alpha_x\alpha_z$	$S_2^{\gamma,6}$	$[\alpha_z^4-(6/11)\alpha_z^2+1/33](\alpha_x^2-\alpha_y^2)$
$S_3^{\varepsilon,6}$	$[\alpha_z^4-(6/11)\alpha_z^2+1/33]\alpha_x\alpha_y$	$S_1^{\gamma,6'}$	$(1/4)(\alpha_z^2-1/11)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)\alpha_x\alpha_y$
$S_1^{\varepsilon,6'}$	$[\alpha_y^4+\alpha_z^4-(10/3)\alpha_y^2\alpha_z^2]\alpha_y\alpha_z$	$S_2^{\gamma,6}$	$(\alpha_z^2-1/11)(\alpha_x^2-\alpha_y^2)\alpha_x\alpha_y$
$S_2^{\varepsilon,6'}$	$[\alpha_z^4+\alpha_x^4-(10/3)\alpha_x^2\alpha_z^2]\alpha_x\alpha_z$	$S_1^{\varepsilon,6}$	$[\alpha_z^4-(10/11)\alpha_z^2+5/33]\alpha_x\alpha_z$
$S_3^{\varepsilon,6'}$	$[\alpha_x^4+\alpha_y^4-(10/3)\alpha_x^2\alpha_y^2]\alpha_x\alpha_y$	$S_2^{\varepsilon,6}$	$[\alpha_z^4-(10/11)\alpha_z^2+5/33]\alpha_y\alpha_z$
		$S_1^{\varepsilon,6'}$	$(\alpha_x^4-10\alpha_x^2\alpha_y^2+5\alpha_y^4)\alpha_x\alpha_z$
		$S_2^{\varepsilon,6'}$	$(5\alpha_x^4-10\alpha_x^2\alpha_y^2+\alpha_y^4)\alpha_y\alpha_z$

对剩下的两个带有点群 23 和 $m3$ 的立方对称体系，因为对这些对称的 γ-表示实际上可以约化为两个复一维表示，因而具有不止一个磁弹性常数(Callen 和 Callen，1965)。由于我们这儿提到的实验结果中没有一种是具有这种对称性的晶体，我们将不给出此类体系的平衡应变值及长度相对变化的计算细节。

• p. 540 •

$B^{\mu,l}$是磁弹性耦合系数，它依赖于表象的选取和 α_i 多项式的 l 阶。下标 i 标记多维表示 γ 和 ϵ 的分量。采用对称应变的直积，可以得到弹性能量(Clark，1980)：

$$E_{el}|_{cubic} = \frac{1}{2}C^{\alpha}(\epsilon^{\alpha})^2 + \frac{1}{2}C^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}(\epsilon_i^{\gamma})^2 + \frac{1}{2}C^{\epsilon}\sum_{i=1}^{3}(\epsilon_i^{\epsilon})^2 \tag{16-13}$$

那么就能得到 $B^{\mu,l}$和 C^{μ} 与较常用的笛卡儿磁弹性和弹性常数之间的关系，如果 E_{el}和 E_{me} 用笛卡儿应变和方向余弦来表示(Kittel，1949)。仅保留 $l=0$ 和 2 的项，

$$\begin{aligned} E_{me}|_{cubic} = & b_0(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + b_1(\alpha_x^2\epsilon_{xx} + \alpha_y^2\epsilon_{yy} + \alpha_z^2\epsilon_{zz}) \\ & + b_2(\alpha_x\alpha_y\epsilon_{xy} + \alpha_x\alpha_z\epsilon_{xz} + \alpha_y\alpha_z\epsilon_{yz}) \end{aligned} \tag{16-14}$$

和

$$\begin{aligned} E_{el}|_{cubic} = & \frac{1}{2}C_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + C_{12}(\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \epsilon_{yy}\epsilon_{zz}) \\ & + \frac{1}{2}C_{44}(\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2) \end{aligned} \tag{16-15}$$

通过比较式(16-14)和(16-12)，可以得到 B^{μ} 和 $b_i(i=0,1,2)$的关系。同样，从(16-15)和(16-13)可以得到 C^{μ} 和 C_{11}, C_{12}, C_{44}之间的联系。结果列于表 16-4。

• p. 541 •

由对称元素的平均可以获得对称应变的分量和材料长度相对变化之间的关系(kittel，1949)。用方向余弦和形变张量 u_{ij}来表示，这个相对变化是：

$$\frac{\Delta l}{l} = \sum_{i,j} u_{ij}\beta_i\beta_j \tag{16-16}$$

现在在本文中 u_{ij}通过下式和对称应变分量相联系，

$$\sigma_{ij} = u_{ij} + u_{ji}, \qquad i \neq j \tag{16-17a}$$

$$\epsilon_{ij} = u_{ii} \tag{16-17b}$$

$\Delta l/l$ 可简写为(Clark，1980)：

$$\frac{\Delta l}{l} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij}\beta_i\beta_j \tag{16-18}$$

当晶体样品处在磁化饱和状态时，平衡应变分量可以从

表 16-4 对称的笛卡儿弹性常数与磁弹性常数的关系(Clark，1980)

Cubic	Hexagonal
$c_{11}=c^{\alpha}+c^{\gamma}$	$c_{11}=c_{11}^{\alpha}-c_{12}^{\alpha}+(1/4)c_{22}^{\alpha}+c^{\gamma}$
$c_{12}=c^{\alpha}-(1/2)c^{\gamma}$	$c_{12}=c_{11}^{\alpha}-c_{12}^{\alpha}+(1/4)c_{22}^{\alpha}-c^{\gamma}$
$c_{44}=c^{\epsilon}$	$c_{33}=c_{11}^{\alpha}+2c_{12}^{\alpha}+c_{22}^{\alpha}$
	$c_{13}=c_{11}^{\alpha}+(1/2)c_{12}^{\alpha}-(1/2)c_{22}^{\alpha}$
	$c_{44}=c^{\epsilon}$
$b_0=B^{\alpha}-(1/2)b^{\gamma,2}$	$b_{11}=B^{\alpha1,0}-(1/2)B^{\alpha2,0}$
$b_1=(3/2)B^{\gamma,2}$	$b_{12}=B^{\alpha1,0}+B^{\alpha2,0}$
$b_2=B^{\epsilon,2}$	$b_{21}=B^{\alpha1,2}-(1/2)B^{\alpha2,2}$
	$b_{22}=B^{\alpha1,2}+B^{\alpha2,2}$
	$b_3=B^{\gamma,2}$
	$b_4=B^{\epsilon,2}$

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon_{ij}}(E_{el} + E_{me}) = 0 \tag{16-19}$$

得到。然后使用式(16-14)和(16-15)，得到平衡应变：

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{b_2 \alpha_i \alpha_j}{C_{44}}, \qquad i \neq j$$

$$\varepsilon_{ii} = -\frac{b_1 \alpha_i^2}{C_{11} - C_{12}} - \frac{b_0}{C_{11} + 2C_{12}} + \frac{b_1 C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \tag{16-20}$$

把这个表达式代入(16-18),我们得到 α_i 的二阶应变

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\text{cubic}} = -\frac{b_0 + b_1/3}{C_{11} + 2C_{12}} - \frac{b_1}{C_{11} - C_{12}}\left(\alpha_x^2\beta_x^2 + \alpha_y^2\beta_y^2 + \alpha_z^2\beta_z^2 - \frac{1}{3}\right)$$

$$-\frac{2b_2}{C_{44}}(\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y + \alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_z + \alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z) \tag{16-21}$$

将此结果和(16-6)比较,可得到恒等式

$$\lambda_{100} = -\frac{2b_1}{3(C_{11} - C_{12})} \tag{16-22a}$$

$$\lambda_{111} = -\frac{b_2}{3C_{44}} \tag{16-22b}$$

方程(16-22)中也包含了体积的畸变,

$$\lambda^{\alpha} = \frac{b_0 + b_{1/3}}{C_{11} + 2C_{12}} \tag{16-23}$$

• p. 542 •

在立方晶体中,体积效应并不是和磁化方向的旋转相关,因而不依赖于诸 α_i,体积的变化产生于磁性极化的改变。正如在引言中提到的(参看 16.1.1 节),有一类称为 Invar 的磁性材料,它们的 λ^{α} 很大,具有 10^{-2}的数量级。为了和六角和四方晶系的表达式相比较,可以方便地引入可相互定义的另外两个磁致伸缩参数(Clark,1980):

$$\lambda^{\gamma,2} = \frac{3}{2}\lambda_{100} \tag{16-24}$$

$$\lambda^{\varepsilon,2} = 3\lambda_{111} \tag{16-25}$$

六角晶系是另一类重要的磁致伸缩材料,按照与上述对立方晶体同样的处理方法,可以得到用测量和磁化方向表示的应变表达式。Clark(1980)已经对某些这类体系进行了处理,包括重稀土金属和合金表现的六角密堆积结构。如本节前面所提到的,它们有两套独立的全对称 α 表示,且都是晶体群的一维不可约表示。因此最低阶是应变的二次方的弹性能,包括像 $\varepsilon^{\alpha1}\varepsilon^{\alpha2}$项和通常的对角项。表达式为:

$$E_{\text{el}}|_{\text{hex}} = \frac{1}{2}C_{11}^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha,1})^2 + C_{12}^{\alpha}\varepsilon^{\alpha,1}\varepsilon^{\alpha,2} + \frac{1}{2}C_{22}^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha,2})^2$$

$$+ \frac{1}{2}C^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}(\varepsilon_i^{\gamma})^2 + \frac{1}{2}C^{\varepsilon}\sum_{i=1}^{2}(\varepsilon_i^{\varepsilon})^2 \tag{16-26}$$

注意到在这种情况下 ε-表示是二维的(参见表 16-2)。利用对称应变 $\varepsilon^{\alpha1},\varepsilon^{\alpha2},\varepsilon_1^{\gamma},\varepsilon_2^{\gamma},\varepsilon_1^{\varepsilon},\varepsilon_2^{\varepsilon}$ 和相应的六角群的不可约表示 α_i 的基函数(列于表 16-3)的积,磁弹性能可写为:

$$E_{\text{me}}|_{\text{hex}} = \sum_l \left(B^{\alpha1,l}\varepsilon^{\alpha1}S^{\alpha,l} + B^{\alpha2,l}\varepsilon^{\alpha2}S^{\alpha,l} + B^{\gamma,l}\sum_{i=1}^{2}\varepsilon_i^{\gamma}S_i^{\gamma,l} + B^{\varepsilon,l}\sum_{i=1}^{2}\varepsilon_i^{\varepsilon}S_i^{\varepsilon,l}\right) \tag{16-27}$$

注意在 α_i 的基函数中,$S^{\alpha,l}$在 α_1 和 α_2 时并无区别,但是重要的是为了获得对磁致伸缩最简单的描述,在必须求和时保持 $l=0$ 和 $l=2$。用传统的笛卡儿符号,弹性和磁弹性能量为

$$E_{\text{el}}|_{\text{hex}} = \frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2) + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \frac{1}{2}C_{33}\varepsilon_{zz}^2 + C_{13}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\varepsilon_{zz}$$

$$+\frac{1}{2}C_{44}(\varepsilon_{yz}^2+\varepsilon_{zx}^2)+\frac{1}{4}(C_{11}-C_{12})\varepsilon_{xy}^2 \tag{16-28}$$

和

$$E_{\mathrm{me}}|_{\mathrm{hex}}=b_{11}(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})+b_{12}\varepsilon_{zz}+b_{21}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})+b_{12}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_{zz}$$

$$+\frac{1}{2}b_3((\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})+2\alpha_x\alpha_y\varepsilon_{xy})+b_4(\alpha_x\alpha_z\varepsilon_{zx}+\alpha_y\alpha_z\varepsilon_{yz}) \tag{16-29}$$

表 16-4 给出了诸 c 和 C^r 及诸 b 和 B^r 的关系。像立方晶体一样，平衡应变 ε_{ij}^{eq} 可以通过对 ε_{ij} 求 E_{el} 和 E_{me} 的总能量和的最小值得到。在给定方向 β_i 测量的长度相对变化可以使用(16-8)式得到

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\mathrm{Hex}}=\lambda^{\alpha 1,0}(\beta_x^2+\beta_y^2)+\lambda^{\alpha 2,0}+\lambda^{\alpha 1,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)(\beta_x^2+\beta_y^2)$$

$$+\lambda^{\alpha 2,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\beta_z^2+\lambda^{\gamma,2}\left(\frac{1}{2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\beta_x^2-\beta_y^2)\right.$$

$$\left.+2\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y\right)+\lambda^{\varepsilon,2}(\alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_z+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z) \tag{16-30}$$

λ 与 b 和 c 之间的关系可以从表 16-5 中得到。

• p. 543 •

表 16-5 六角晶体中的 λ^r

$\lambda^{\alpha 1,0}$	$(b_{11}c_{33}+b_{12}c_{13})/D^a$
$\lambda^{\alpha 2,0}$	$[2b_{11}c_{13}-b_{12}(c_{11}+c_{22})]/D$
$\lambda^{\alpha 1,2}$	$(-b_{21}c_{33}+b_{22}c_{13})/D$
$\lambda^{\alpha 2,2}$	$[2b_{21}c_{13}-b_{22}(c_{11}+c_{12})]/D$
$\lambda^{\gamma,2}$	$-b_3/(c_{11}-c_{12})$
$\lambda^{\varepsilon,2}$	$-b_4/(2c_{44})$

[a] $D=c_{33}(c_{11}+c_{12})-2c_{13}^2$。

余下的六角体系中还有一种具有点群 $6/m$，这种点群值得注意的原因是，像多晶和非晶固体这类各向同性体系，在磁化时要由这种对称性来描述。为了描述这种体系，需附加一个磁弹性系数。这是由于带有基函数 ε_{zx} 和 ε_{yz} 的二维应变表示要约化为两个复一维表示 $\varepsilon_{zx}\pm i\varepsilon_{yz}$，正如 α 基函数依照 xz 和 yz 变换一样，存在着两个独立的磁弹性耦合项$(\varepsilon_{zx}+i\varepsilon_{yz})(\alpha_x\alpha_z-i\alpha_y\alpha_z)$和$(\varepsilon_{zx}-i\varepsilon_{yz})(\alpha_x\alpha_z+i\alpha_y\alpha_z)$ (Callen 和 Callen，1965)，因此相应的 $\Delta l/l$ 的表达式中应含一个附加项：

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{6/m}=\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\mathrm{Hex}}+\bar{\lambda}\,(\alpha_x\alpha_z\beta_y\beta_z-\alpha_y\alpha_z\beta_x\beta_z) \tag{16-31}$$

$\bar{\lambda}$的存在意味着在含有 z 轴和 x 轴的平面内的切应变将使磁化强度绕 x 方向旋转。(这种情形可参见图 16-2。)

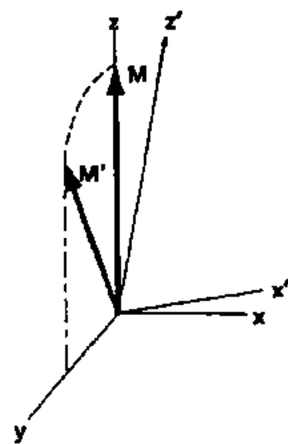


图 16-2 由 xz 面内的切变引起的 yz 面内的磁化强度的旋转。这种情况可以出现在具有 $6/m$ 对称性的晶体中或沿 z 轴磁化的各向同性的材料中

直到目前为止，在科学和实用上有兴趣的晶态磁致伸缩材料主要是立方和六角晶系。新的稀土化合物，如 $R_2Fe_{14}B$ 和 $R_2Fe_{17}N_x$ 的发现扩展了需要进行唯象分析的晶体结构类型，这类化合物具有高的居里温度和大的磁各向异性，因面是(至少是它们的赝二元化合物)很有希望的磁弹性材料。我们这里的讨论包括四方和三角(菱方)对称性体系。这两种体系都可以看作是六角对称体系的扩展。两种体系中较为简单的是四方结构，在这种结构中，六角体系中的二重 γ 正常模式被分裂

为两个一维模式，它们形成了四方体系中带有点群 422，4/mmm，4mm，42m 的不可约表示。这意味着存在比六角体系中更多的弹性和磁弹性系数。对弹性能而言，这使得笛卡儿形式中的 ϵ_{xy}^2的系数 C_{66}不能看作是$(C_{11}-C_{12})/2$ 的组合。在磁弹性能量中，项

$$\frac{1}{2}b_3[(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})+2\alpha_x\alpha_y\epsilon_{xy}] \tag{16-32}$$

应该被下列式子

$$\frac{1}{2}b_3(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})+b_3'\alpha_x\alpha_y\epsilon_{xy} \tag{16-33}$$

代替。ϵ^r 和 S^r 的函数关系列于表 16-6。考虑到这些修改，相对长度变化应由下式决定：

$$\begin{aligned}\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{\text{tetragonal}} = & \lambda^{\alpha1,0}(\beta_x^2+\beta_y^2)+\lambda^{\alpha2,0}\beta_z^2+\lambda^{\alpha1,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)(\beta_x^2+\beta_y^2) \\ & +\lambda^{\alpha2,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\beta_z^2+\frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\beta_x^2-\beta_y^2) \\ & +2\lambda^{\delta,2}\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y+2\lambda^{\epsilon,2}(\alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_z+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z)\end{aligned} \tag{16-34}$$

· p. 544 ·

系数 $\lambda^{\alpha1}$，$\lambda^{\alpha2}$，λ^{γ}，λ^{ϵ} 与 b 和 c 的关系和六角场合下完全相同。增加的系数 $\lambda^{\delta,2}$为

$$\lambda^{\delta,2}=\frac{b_3'}{C_{66}} \tag{16-35}$$

描述菱方或三角对称体需作少许细致的变化，对标记为 32，3m，$\bar{3}m$ 的那些体系(Callen 和

表 16 6　四方晶系的对称应变和基函数

$\epsilon^{\alpha1}$	$\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}+\epsilon_{zz}$	$S^{\alpha0}$	$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2$
$\epsilon^{\alpha2}$	$(1/2)(2\epsilon_{zz}-\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})$	$S^{\alpha2}$	$\alpha^2-1/3$
		S^{γ}	$(\alpha_x^2-\alpha_y^2)/2$
ϵ^{γ}	$\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$	S^{δ}	$\alpha_x\alpha_y$
ϵ^{δ}	ϵ_{xy}	S^{ϵ}	$\alpha_x\alpha_z$
ϵ_1^{ϵ}	ϵ_{xz}	S_2^{ϵ}	$\alpha_y\alpha_z$
ϵ_2^{ϵ}	ϵ_{yz}		

表 16-7　三角晶系

32，3m，$\bar{3}m$ 的对称应变和基函数

$\epsilon^{\alpha1}$	$\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}+\epsilon_{zz}$	$S^{\alpha0}$	$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2$
$\epsilon^{\alpha2}$	$(1/2)(2\epsilon_{zz}-\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})$	$S^{\alpha2}$	$\alpha_z^2-1/3$
$\epsilon_1^{\gamma1}$	$\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$	$S_1^{\gamma1,2}$	$(\alpha_x^2-\alpha_y^2)/2$
$\epsilon_2^{\gamma1}$	ϵ_{xy}	$S_2^{\gamma1,2}$	$\alpha_x\alpha_y$
$\epsilon_1^{\gamma2}$	ϵ_{xz}	$S_1^{\gamma2,2}$	$\alpha_x\alpha_z$
$\epsilon_2^{\gamma2}$	ϵ_{yz}	$\alpha_y S_2^{\gamma2,2}$	

Callen，1965)，存在与六角和四方情形相同的 $\lambda^{\alpha1}$和 $\lambda^{\alpha2}$对称表示，以及两个相互独立的标记为 γ^1 和 γ^2 的二维表示，它们在这些群的对称操作下分别按$(x^2-y^2)/2$，xy 和 xz，yz 变换。对称应变和基函数列于表 16-7。弹性能包括三项

$$\frac{1}{2}C_1^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}\epsilon_i^{\gamma1}\epsilon_i^{\gamma1} \tag{16-36a}$$

$$\frac{1}{2}C_2^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}\epsilon_i^{\gamma2}\epsilon_i^{\gamma2} \tag{16-36b}$$

和

$$C_{12}^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}\epsilon_i^{\gamma1}\epsilon_i^{\gamma2} \tag{16-36c}$$

以及来自两种 α 模式的贡献，没有 ε 类型的表示。对磁弹性能，也有一个新的磁弹性系数 B_{12}^{γ}，即

$$E_{el}|_{trigonal}=\frac{1}{2}C_1^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha 1})^2+C_{12}^{\alpha}\varepsilon^{\alpha 1}\varepsilon^{\alpha 2}+\frac{1}{2}C_2^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha 2})^2+\frac{1}{2}C_1^{\gamma}[(\varepsilon_1^{\gamma 1})^2+(\varepsilon_2^{\gamma 1})^2]$$

$$+C_{12}^{\gamma}(\varepsilon_1^{\gamma 1}\varepsilon_1^{\gamma 2}+\varepsilon_2^{\gamma 1}\varepsilon_2^{\gamma 2})+\frac{1}{2}C_2^{\gamma}[(\varepsilon_1^{\gamma 2})^2+(\varepsilon_2^{\gamma 2})^2] \tag{16-37a}$$

$$E_{me}|_{trigonal}=\sum_l[B^{\alpha 1,l}\varepsilon^{\alpha 1}S^{\alpha,l}+B^{\alpha 2,l}\varepsilon^{\alpha 2}S^{\alpha,l}+B^{\gamma 1,l}\sum_{i=1}^{2}\varepsilon_i^{\gamma 1}S_i^{\gamma 1,l}]$$

$$+\sum_l(B^{\gamma 2,l}\sum_{i=1}^{2}\varepsilon_i^{\gamma 2}S_i^{\gamma 2,l})+B_{12}^{\gamma}\sum_{i=1}^{2}(\varepsilon_i^{\gamma 1}S_i^{\gamma 2}+\varepsilon_i^{\gamma 2}S_i^{\gamma 1}) \tag{16-37b}$$

用笛卡儿形式表示的弹性能量为(Mason,1950)

$$E_{el}|_{trigonal}=\frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_{xx}^2+\varepsilon_{yy}^2)+\frac{1}{2}C_{33}\varepsilon_{zz}^2+C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}+C_{13}(\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz}+\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz})$$

$$+C_{14}(\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yz}-\varepsilon_{yy}\varepsilon_{yz}+\varepsilon_{xz}\varepsilon_{yz})+\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})\varepsilon_{xy}^2+\frac{1}{2}C_{44}(\varepsilon_{xz}^2+\varepsilon_{yz}^2) \tag{16-38}$$

• p. 545 •

以笛卡儿形式表示的磁弹性能量可被写作:

$$E_{me}|_{trigonal}=b_{11}(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})+b_{12}\varepsilon_{zz}+b_{21}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)(\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy})+b_{22}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\varepsilon_{zz}$$

$$+\frac{1}{2}b_3[(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})+2\alpha_x\alpha_y\varepsilon_{xy}]+b_4(\alpha_x\alpha_z\varepsilon_{xz}+\alpha_y\alpha_z\varepsilon_{yz})$$

$$+b_{34}\left[\frac{1}{2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)\varepsilon_{yz}+\alpha_x\alpha_y\varepsilon_{xz}+\alpha_y\alpha_z(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})+\alpha_x\alpha_z\varepsilon_{xy}\right] \tag{16-39}$$

C^{ε} 和 C 以及 B^{ε} 和 b 的关系列于表 16-8。使用和以前场合相同的方法,对角化总能量并使用方程(16-18),相对长度变化为

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{trigonal}=(\beta_x^2+\beta_y^2)\left[\lambda^{\alpha 1,0}+\lambda^{\alpha 1,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\right]$$

$$+\beta_z^2\left[\lambda^{\alpha 2,0}+\lambda^{\alpha 2,2}\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right)\right]$$

$$+\lambda^{\gamma 1}\left[\frac{1}{2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)(\beta_x^2-\beta_y^2)+2\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_y\right]$$

$$+\lambda^{\gamma 2}[\alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_z+\alpha_y\alpha_z\beta_y\beta_z]$$

$$+\lambda_{12}\left[\frac{1}{2}\alpha_y\alpha_z(\beta_x^2-\beta_y^2)+\alpha_x\alpha_z\beta_x\beta_y\right]$$

$$+\lambda_{21}\left[\frac{1}{2}(\alpha_x^2-\alpha_y^2)\beta_y\beta_z+\alpha_x\alpha_y\beta_x\beta_z\right] \tag{16-40}$$

按 C 和 b 表示的 λ 为

$$\lambda^{\gamma 1}=(C_{14}b_{34}-C_{44}b_3)/D^{\gamma} \tag{16-41a}$$

$$\lambda^{\gamma 2}=\left(\frac{b_4}{2}(C_{11}-C_{12})-b_{34}C_{14}\right)/D^{\gamma} \tag{16-41b}$$

$$\lambda_{12}=(C_{14}b_4-C_{44}b_{34})/D^{\gamma} \tag{16-41c}$$

$$\lambda_{21}=\left(\frac{b_{34}}{2}(C_{11}-C_{12})-C_{14}b_3\right)/D^{\gamma} \tag{16-41d}$$

表 16-8　三角晶系下弹性系数和磁弹性系数的对称表示和笛卡儿表示之间的联系

$c_{11}=c_{11}^{\alpha}-c_{12}^{\alpha}+(1/4)c_{22}^{\alpha}-c_{1}^{\gamma}$	$b_{11}=B^{\alpha1,0}-(1/2)B^{\alpha2,0}$
$c_{12}=c_{11}^{\alpha}-c_{12}^{\alpha}+(1/4)c_{22}^{\alpha}-c_{1}^{\gamma}$	$b_{12}=B^{\alpha1,0}+B^{\alpha2,0}$
$c_{33}=c_{11}^{\alpha}+2c_{12}^{\alpha}+c_{22}^{\alpha}$	$b_{21}=B^{\alpha1,2}-(1/2)B^{\alpha2,2}$
$c_{13}=c_{11}^{\alpha}+(1/2)c_{12}^{\alpha}-(1/2)c_{22}^{\alpha}$	$b_{22}=B^{\alpha1,2}+B^{\alpha2,2}$
$c_{14}=c_{12}^{\gamma}$	$b_{3}=B^{\gamma1,2}$
$c_{44}=(1/2)c_{2}^{\gamma}$	$b_{4}=B^{\gamma2,2}$
	$b_{34}=B_{12}^{\gamma,2}$

这里，

$$D^{\gamma}=\frac{C_{44}}{2}(C_{11}-C_{12})-C_{14}^{2} \tag{16-42}$$

与六角体系一样，系数 λ^{α} 与 C_{11},C_{12},C_{13},C_{33},B_{11},B_{12}等相关。

通常，块状立方晶体用外延生长时，观察到的大应变产生于晶格与基底的失配。对极薄的样品这种应变可能是均匀的，它由晶体和基底的弹性常数以及它们之间晶格常数的差异所决定。因而受应变的材料将不再是立方晶系，对[100]生长可采用四方对称的形式(O'Handly 和 Sun，1992)；对[111]生长的材料，存在着菱方应变，可以采用三角晶系的表达式。对[100]和[111]方向上受应力的立方晶体，可以分别采用四方和三角晶系的 $\Delta l/l$ 公式，在晶格适配的基底上外延生长的晶体薄膜几乎总会产生这样的应变。

• p. 546 •

16.2.2　自发磁致伸缩的温度关系

为了得到晶体中对所有可能的测量方向和磁化方向的长度变化表达式，上述所用的方法特别适用于预计具有局域自旋的材料 λ 值的温度关系。在局域电子铁磁体中，当晶场能和磁弹性能比原子间的交换作用能小时，Callen 和 Callen(1965)提出了对于局域电子铁磁体的 $\lambda^{\epsilon}(T)/\lambda^{\epsilon}(0)$ 的理论，用自旋算符 S^{ϵ} 代替方向余弦的基函数 S^{ϵ}，用磁弹性哈密顿量代替磁弹性能，并在计算 $\lambda^{\epsilon}(T)/\lambda^{\epsilon}(0)$ 时运用了统计力学的方法。通常这种需要大量地利用计算机处理的计算是困难的。如果各向异性能相对于交换能可以被忽略，那么平衡应变 ϵ^{ϵ} 可以分解为与温度有关的量 f^{l} 和 $S^{\epsilon,l}(\alpha_i)$ 的乘积。f^{l}(T)随温度降低而减小，并且 l 值越大减小越快。例如对于低温，表现为 $\lambda^{\epsilon,l}(T)/\lambda^{\epsilon,l}(0)=[M(T)/M(0)]^{l(l+1)/2}$。因而随着温度上升，高次磁弹性系数变得相对不那么重要。这个理论非常适用于铁磁和亚铁磁绝缘体、稀土金属和某些稀土化合物、甚至对 Fe,Co 和 Ni-B 金属玻璃，只要包含了单格位和双格位的磁弹性相互作用(du Tremolet de Lacheisserie，1993)。另一方面，对 Fe,Ni 和 $Fe_{1-x}Ni_x$ 合金的 λ_{100} 和 λ_{111} 的温度关系理论失效。事实上，Fe 的 λ_{100} 在约 800K 时出现一个最大值，目前的理论对此无法解释。当然并不期望着 Callen 和 Callen 理论适用于那些磁性上重要的电子是巡游性的材料，如 Fe,Ni,Co 及其与其他金属的合金。对立方 Laves 相稀土化合物 RFe_2 的磁致伸缩给出了混乱的结果，Callen-Callen 理论对 $TmFe_2$ 和 $TbFe_2$ 符合得很好，此时由于磁晶各向异性很大，只能决定 λ_{111}。相反，$DyFe_2$ 的 $\lambda_{100}(T)$ 并不是单调的，在 100K 附近存在着最大值 120×10^{-6}，并且在刚过室温时符号变成负值(Clark，1980)。Callen-Callen 理论不能拟合 $HoFe_2$ 的 $\lambda_{100}(T)$。然而对所有的磁致伸缩材料，在从测量 $\Delta l/l$ 随温度的关系得到 λ 的温度关系时，本节给出的 $\Delta l/l$ 表达式是可用的。但为了对数据进行令人满意的拟合，在 $\Delta l/l$ 的表达式中必须加上高阶的基函数 $S^{\epsilon,l}(\alpha_i)$，$l=4,6\cdots$

• p. 547 •

16.2.3 饱和磁致伸缩——多晶聚合物

如前所述，各向同性体的磁致伸缩可用一个参数来描述，即方程(16-10)描述的饱和磁致伸缩 λ_S。对多晶聚合物，预计 λ_S 将依赖底层晶粒的磁致伸缩常数。然而，这种依赖一般不是直接的，也不是惟一的。λ_S 可能也依赖于晶粒弹性常数。事实上，λ_S 和晶粒性质之间并不存在惟一的关系。多晶的饱和磁致伸缩与其单个晶粒的磁弹性和弹性常数的关系，类似于对一个聚合物通过它们晶格的弹性常数或介电函数找到它的弹性常数或介电函数。就介电函数而言，Brown(1955)证明：通常把聚合物的平均介电常数仅仅与其组分的介电常数联系起来是不行的，必须要详细知道组分相互间的构型。应用到磁性复合材料的弹性常数、压磁常数和饱和磁致伸缩同样不是惟一的。因此，我们需要找到样品不同所引起的偏差。理论上讲，最优解将给出 λ_S 值的上限及下限。假定应力分布是均匀的，可以得到 λ_S 的最简单的限定，对于立方晶体(Akulov，1930)：

$$\lambda_S|_{Reuss} = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{16-43}$$

另外，假定应变处处相同，可以得到大抵对应的极限。这将导致如下关系：

$$\lambda_S|_{Voigt} = \frac{2}{2+3c}\lambda_{100} + \frac{3}{2+3c}\lambda_{111} \tag{16-44}$$

其中 $c=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$。

应用于立方晶体聚合物的切变模量时，这些结果分别类似于 Ruess 和 Voigt 近似。尽管方程(16-43)被看做 λ_S 的近似，但从研究镍铁合金及镍锰铁氧体的 λ_{100}，λ_{111}和 λ_S(Callen 和 Goldberg，1965)判定方程(16-43)是最好的表达式。正如 Clark(1980)所发现的，用 λ_{100}，λ_{111}以及 c 表达的方程(16-43)能更好地预言多晶赝二元 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 的 λ_S 值。然而，正如图 16-3 所示，考虑到以前的结果，铁和镍的最新测量(du Tremolet de Lacheisserie，1993)与任何一个极限都不能很好地相符。

16.2.4 元素、化合物和合金晶体中的磁致伸缩

关于磁致伸缩应变测量的报道可以从许多有关磁性材料的评论文献和书籍中查阅到。早期 Fe，Co，Ni 及其合金的测量参见 Bozorth(1951)。Carr(1959)的文章中对这些材料进行了评论并讨论了某些铁氧体材料；涉及到巡游电子磁性理论的体积磁致伸缩的讨论可参见 Wohlfarth 的文章(1980)；Rhyne(1972)讨论了稀土金属的磁致伸缩；Clark(1980)评述了稀土-铁 Laves 相化合物；Morin 和 Schmitt(1990)评论了许多系列的稀土化合物中磁弹性性质；du Tremolet de Lacheisserie(1993)给出了更为广泛的评论。本节中将讨论稀土化合物和合金的磁致伸缩测量的结果，尤其着重讨论表现大磁致伸缩应变(10^{-3})的材料。把这些材料按其对称性分类是很方便的，我们从立方化合物和合金开始。

• p. 548 •

16.2.4.1 立方化合物和合金

RM 型的金属间化合物在低温下表现出大的磁致伸缩畸变，这里 R 是稀土元素而 M

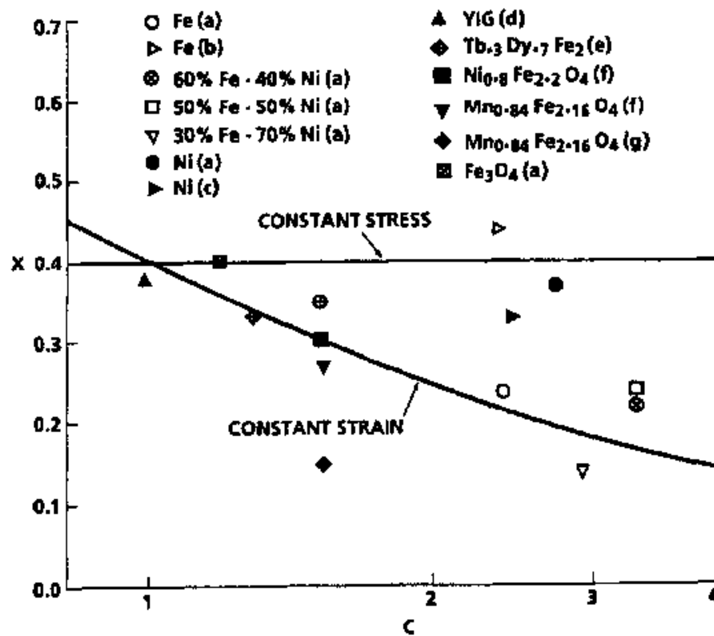


图 16-3　对立方晶体的多晶聚合物的饱和磁致伸缩 λ_S 在恒应力和恒应变近似的评价。由此近似，λ_S 和 λ_{100} 及 λ_{111} 成线性组合。这里，参数 x 与 λ_S 通过下式联系：$\lambda_S = x\lambda_{100} + (1-x)\lambda_{111}$，图中给出了 x 与弹性各向异性参数 $C \equiv 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ 的关系。对恒定压力，$x=0.4$，它是与 C 无关的。(a)采自 Callen 和 Goldberg(1965)；(b)C 值来自 Rayne 和 Chandrashekar(1961)；λ 值来自 Gersdorf(1961)和 Radeloff(1964)；(c)C 值来自 Alers 等(1960)，λ 值来自 du Tremolet de Lacheisserie 和 Rouchy(1982)；(d)λ 值来自 Callen 等(1960)，C 值来自 Clark 和 Strakna(1961)；(e)λ 值来自 Clark(1980)，C 值来自 Cullen 等(1978)；(f)采自 Callen 和 Goldberg(1965)；C 值是对 $NiFe_2O_4$ 而言的；(g)采自 Callen 和 Goldberg(1965)，在 $T=50$℃ 时测量

是非过渡族元素。这类化合物大都构成 CsCl 结构。最为广泛研究的化合物是 RZn 系列，R＝Gd，Tb，Dy，Ho，和 Er。这些化合物是铁磁性的，GdZn 具有最高的居里温度(270K)。Morin 和 Schmitt(1990)给出了低温下磁致伸缩性质和易磁化轴(EMA)。在所有的化合物中，λ_{100} 非常大(4K 下 $\lambda_{100} \approx 10^{-2}$；$\lambda_{100}$(GdZn)$\approx -550\times10^{-6}$)。对 TbZn，由于 EMA 在 $T=63$K 时发生改变，因而既可以测量菱方畸变又可测量四方畸变。总的说来，这些材料中 λ_{111} 较 λ_{100} 小一个数量级。可以得到数据的其他的稀土金属同等原子的化合物还包括：表现 CsCl 结构的 RCd，RMg，RAg，RCu；及表现为 NaCl 结构的 RSb，RP，RAs，RBi。关于这些材料的讨论可以在 Morin 和 Schmitt(1990)的文献中找到。还有一套更大的构成 Laves 相 C15 结构的 RM_2 和 RT_2(T 为过渡元素)化合物，这种相是两种大小的刚球的立方密堆积结构，这种类型($MgCu_2$)结构包括：RFe_2，RCo_2，RNi_2，RAl_2 及 RMn_2。这些系列中研究的最为彻底的是 RAl_2，这是因为：所有稀土元素均可以和 Al 构成这种结构；所有这种化合物的熔化温度接近 1500℃，表明它们存在着相似的化学键合；它们都毫无例外地构成 $MgCu_2$ 相；它们的磁性仅表现为铁磁相，即它们并不出现非共线自旋结构的复杂性；Al 本身是非磁性的，除 Ce 和 Yb 外，所有 R 元素都是三价态(Purwins 和 Leson，1990)。

• p.549 •

RAl_2 化合物的磁性质可以由三参数晶场理论给予极好的描述(这些参数是交换常数

和两个各向异性常数 A_4 和 A_6。)另外，两个按照二阶 Stevens 因子 α_J 变化的磁弹性参数似乎足以描写整个系列的磁弹性行为。

对 RNi_2 系列缺少广泛的研究，和 RAl_2 一样，它的居里温度是低的，表 16-9 所列的数据取自 Levitin 和 Markosyan(1990)。这些化合物中 Ni 次晶格是非磁性的。

表 16-9　稀土立方 Laves 相化合物的磁致伸缩

Compound	$\lambda_{111}\times10^6$	$\lambda_{100}\times10^6$	$T_c(K)^a$
$NdAl_2$	·	-700^h	61
$TbAl_2$	-3000^b		114
$DyAl_2$	—	-1700^b	68
$TbMn_2$	-3000^c	—	40
$TbFe_2$	$4000^d, 4500^e$	—	711
$DyFe_2$	—	-70^d	635
$HoFe_2$	—	-750^f	612
$TmFe_2$	$-3500^g, -2600^c$	—	610
$TbCo_2$	4400^h	—	256
$DyCo_2$	—	-2000^i	159
$HoCo_2$	—	-2200^i	85
$ErCo_2$	-2500^i	—	36
$TbNi_2$	1500^c	—	45
$DyNi_2$	—	-1300^j	30
$HoNi_2$	—	-1000^j	22

[a] From Taylor (1971);[b] Barbara et al. (1977a);[c] Markosyan(1980);[d] Clark et al. (1977);[e] Barbara et al. (1977b);[f] Abbundi et al. (1979);[g] Abbundi and Clark (1978);[h] Gignoux et al. (1979);[i] Markosyan (1981);[j] Levitin and Markosyan(1990).

按居里温度升高的次序，下一个要考查的系列是 RCo_2。这个系列在整个 Laves 相化合物中尤显特殊，原因在于 Co 磁矩的大小依赖于稀土成分(Taylor，1971)，在顺磁性的 YCo_2 中 Co 没有磁矩；而 $GdCo_2$ 在低于 400K 是铁磁性，Co 的磁矩为 $1\mu_B$。在 RCo_2(R=Gd，Tb，Dy，Ho，Er 和 Tm)中 Co 次晶格提供了一个大的体积磁致伸缩。这个体积磁致伸缩与此系列中 Co 的磁矩的变化密切相关(Nakamura，1983；Hathaway 和 Cullen，1991)。Co 次晶格也提供了各向异性的磁致伸缩，这可以由报道的 $GdCo_2$ 中 $\lambda_{100}(T=0)=10^{-3}$ 来证明(Levitin 和 Markosyan，1990)。这个值及其他的 λ_{111} 和 λ_{100} 值被列于表 16-10。除了在 $GdCo_2$ 中大的 λ_{100} 外，λ_{111} 和 λ_{100} 的值均按 Stevens 因子 α_J 成比例变化。

表 16-10　RCo_2　晶体的低温磁致伸缩常数(未加标记的数据均采自 Levitin 和 Markosyan，1990)

R in RCo_2	$10^6\lambda_{111}$	$10^6\lambda_{100}$	$T_c(K)^a$
Gd	$<10^{-5}$	-1200	409
Tb	4500	-1200^b	256
Dy	$5000^{b,c}$	-2000^d	159
		-1300^e	
Ho	$300, 600^e$	-2000	85
Er	-2500	-1000	36
Tm	-4100^b	750^c	18

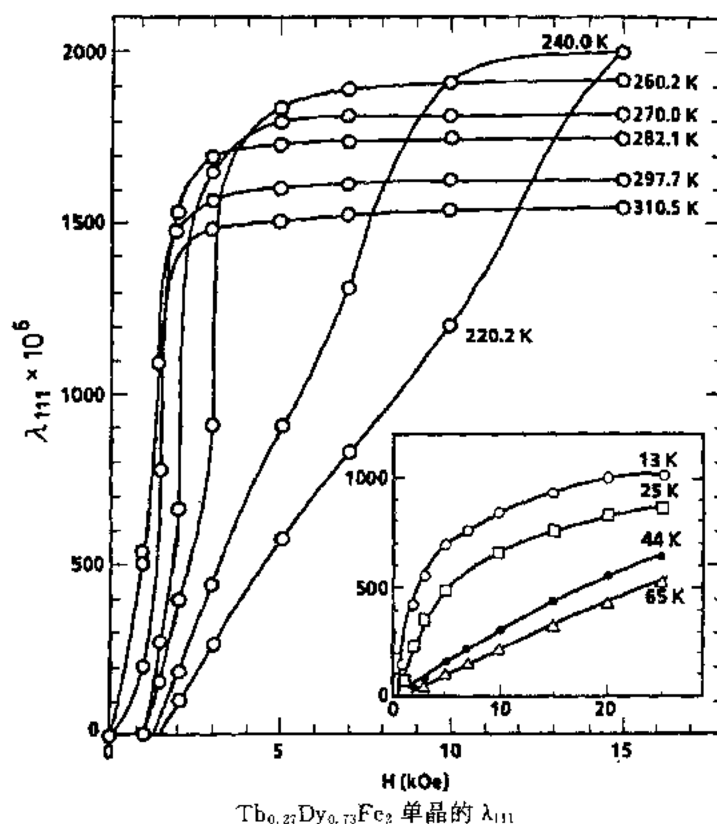
[a] From Taylor(1971);[b] values obtained by extrapolation from r_xR_{1-x}, $x\rightarrow1$;[c] Aleksandryan et al. (1987);[d] Markosyan (1981);[e] Lee and Pourarian (1976).

• p. 550 •

从技术的角度看，RFe_2 是一个重要的系列，其中 $SmFe_2$，$TbFe_2$ 和 $DyFe_2$ 具有最大的(10^{-3} 或者更大)室温磁致伸缩。赝二元 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ 表现有优良的压磁特性，因为它的各向异性相当小，比 $TbFe_2$ 或者 $DyFe_2$ 小得多，而 λ_{111} 几乎和 $TbFe_2$ 相同(Clark，1980)。RFe_2 化合物低温下的 λ_{100} 和 λ_{111} 的值被列于表 16-9。

$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 的低温性质尤其令人感兴趣。在此合金中出现了两次易轴的改变。在大约 290K 时观察到第一次变化，在此温度下随温度的降低易轴由[111]转到[100](Clark 等，1978a)。磁致伸缩测量结果表明在大约 20K 时 EMA 从[100]转到另一个较低的对称轴上(Mori 等，1983)。不同温度下应变随[111]方向上施加的磁场的变化关系见图 16-4。稍高于 220K，EMA 是[111]方向，λ 在低场下被饱和；在 200K 和低到 44K 时，λ 较小且或多或少随温度的增加而线性增加。这表明[100]是 EMA。由于 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 中的 λ_{100} 小到只有

10^{-4}，故相当大的磁致伸缩值仅在磁场沿[111]方向时才能得到。大的各向异性阻止了低场下磁化强度沿[111]的排列。在更低的温度下，它明显变得逐渐容易沿磁化方向排列（注意在 $T=44K$ 和 $T=25K$ 时 $\lambda_{//}$ 的曲线）。事实上，在 25K 时存在着一个小的剩余磁致伸缩，意味着在此温度下，EMA 不再沿[100]方向。接近 21K 时存在着一个反常热膨胀，是 EMA 自发旋转的进一步的证明(Mori,1983)。



$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ 单晶的 λ_{111}

图 16-4　$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ 单晶相对于沿一个三重轴的外加磁场强度的等温磁致伸缩应变曲线，对 $T=271K$ 和 298K 时，这个三重轴是易轴，而在低于 220K 下，(100)为易轴。由于 λ_{100} 很小，在 $220>T>25K$ 时，没有剩余应变。可以从图中的插入图中看到，在低于 25K 时剩余值的出现，表明了低温下另一个易轴的自发旋转。高温数据采自 Abbudi 和 Clark(1977)；插入图采自 Mori 等(1983)，用因子 1.33 重新标定($1kOe=10^3/(4\pi)Am^{-1}$)

• p. 551 •

后来的工作重心趋向于膺二元 $Tb_xDy_{1-x}(Fe_{1-y},Mn)_2$ 化合物，并确定了该化合物各向异性补偿时的 x 和 y 的变化范围(Clark 等,1991)。关于几种这类合金的磁性重取向温度表示在图 16-5 中，这个系列中最令人迷惑的方面在于它的菱方应变和四方应变有很大的不同，这种情形尤其出现在 $\lambda_{111}\gg\lambda_{100}$ 的 $TbFe_2$ 和 $DyFe_2$ 合金和化合物中。除了 $GdCo_2$ 的情形(此时 $\lambda_{100}\gg\lambda_{111}$)，在所有其他的 RM_2 和 RT_2 系列中，λ_{111} 和 λ_{100} 是可相比拟的，$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$(Terfenol D)材料的压磁性质将在 16.3 节中加以讨论。

• p. 552 •

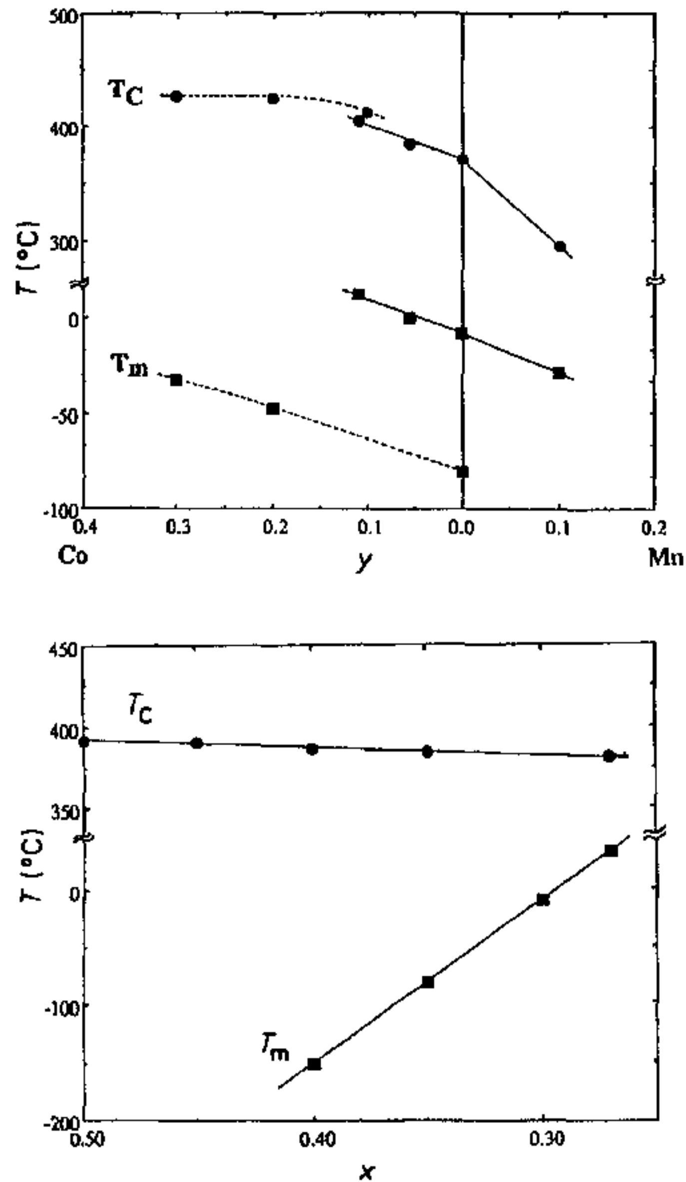


图 16-5 磁矩重取向温度(■)和居里温度(●)。(上)$Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-y}T)_{1.9}$，T＝Co 和 Mn(实线)，和 $Tb_{0.35}Dy_{0.65}(Fe_{1-y}Co_y)_{1.9}$；(下)$Tb_xDy_{1-x}Fe_{1.9}$

16.2.4.2 六角、菱方及四方晶体

大的室温磁致伸缩 RFe_2 材料的发现促进了对可能在接近室温下出现大应变的其他稀土-铁和稀土-钴化合物的探索。虽然一直没有找到一个在室温下饱和应变和 $TbFe_2$ 相同的材料，但结果表明某些材料具有大的体积磁致伸缩值，另外某些材料在合适的温度范围内有大的压磁响应。最近一些研究都是涉及六角、菱方和四方晶系的化合物。

早期 RFe_3 多晶的工作证实室温下 $TbFe_3$ 的磁致伸缩是很大的，具有 1×10^{-3}的数量级(Clark，1980)。最近 RCo_3 系列的 X 射线热膨胀测量也表明，除 Gd 外(Andreev 和 Zadvorkin，1990)，对所有重稀土，这个体系在低温下均表现为大的磁致伸缩畸变。$TbCo_3$，

$DyCo_3$ 和 $TmCo_3$ 中均存在着 λ^{α} 和 λ^{γ} 型的畸变，这类材料易方向全部或部分位于这些菱方(三角)晶体的基面上。上述两种类型的畸变在 4K 时有 5×10^{-3}的数量级，虽然 λ^{γ} 随温度衰减比 λ^{γ} 快，但在室温时，$\lambda^{\alpha}=2\times10^{-3}$，$\lambda^{\gamma}\approx10^{-4}$。目前可得到的实验数据并不足以区别三角对称要求的 λ^{γ} 的两种类型[参见式(16-40)]。对所有的 RCo_3 体系，包括 R＝Y，明显存在着大的自发体积磁致伸缩。

更为广泛的研究是对 R_2Co_7 这类化合物，这类化合物对轻稀土是六角结构而对重稀土是菱方结构。Tb_2Co_7 中存在着以上两种结构。利用 X 射线膨胀计测量热膨胀(Andreev 等，1988)，可以确定 Nd_2Co_7 和六角 Tb_2Co_7 的 $\lambda^{\alpha1,0}$，$\lambda^{\alpha2,0}$，$\lambda^{\alpha1,2}$，$\lambda^{\alpha2,2}$及 $\lambda^{\gamma,2}$。表 16-11 给出了结果。对菱方$(Y_xTb_{1-x})_2Co_7$ 也进行了测量，但对它的解释使用了六角系中 $\Delta l/l$ 的表达式，而不是菱方系的表达式。尽管如此，正如从表中可以看到的，为拟合观察的畸变随温度的迅速变化，需引入一个巨大的(2×10^{-2})四阶正交应变(Andreev 等标记为 $\lambda_1^{\gamma,2}$)。和 RCo_3 系列一样，室温下 λ^{γ} 应变比它们零温下的值小得多。巨大的 γ 型的应变也在低于重取向温度 45K 的 Tm_2Co_7 化合物中被观察到了(Andreev 等，1992)。

表 16-11　R_2Co_7 在 $T=0K$ 时的磁致伸缩常数[a]

R	$10^3\lambda^{\alpha1,0}$	$10^3\lambda^{\alpha2,0}$	$10^3\lambda^{\alpha1,2}$	$10^3\lambda^{\alpha2,2}$	$10^3\lambda^{\gamma,2}$	$10^3\lambda^{\gamma,4a}$	$10^3\lambda^{\gamma,4b}$
hex Nd	0.6	3.8	−1.4	2.8	0.9	16.7	0.5
rhomb Nd					1.0	22.6	0.6
hex Tb	1.6	4.7	−3.2	6.4	1.7	−16.7	−0.5
rhomb Tb					2.1	22.0	·0.6

[a] From Andreev et al. (1988)；[b]there are two fourth-order γ modes for hexagonal and rhombohedral structures (Clark，1980).

• p. 553 •

最近，利用高磁场对单晶 Y_2Fe_{17}和 Ho_2Fe_{17}的 λ^{α} 和 λ^{γ} 进行了测量(Garcia-Landa 等，1992)。表 16-12 中列出了这两种六角晶体室温和 4K 下的磁致伸缩常数。迄今，有记录的最大的低温磁致伸缩是在六角的 Tb (Rhyne 和 Legvold，1965)和 Dy(Clark 等，1965)中发现的，这两种材料在低温下均是易面的铁磁体，由于这两个元素的六阶 Stevens 因子(表 16-1 中的 γ)具有相反的符号，因而在 Tb_xDy_{1-x}合金中，通过选择合适的 x 值，使它们中每一个表现极小的六阶磁各向异性 K_6^6 也相互抵消。Spano 等人(1988)对这种材料进行了磁致伸缩测量，从 $x=1.0$ 到 $x=0$ 的范围内，它们在低温下均表现出巨大的 $\lambda^{\gamma,2}(\sim8\times10^{-3})$。因为六阶各向异性相互抵消，所以在 20kOe$(1kOe=10^6/(4\pi)Am^{-1})$时 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}$样品可能会磁化饱和，并能测量应变随磁场与 a 轴之间的夹角 θ 的变化关系，这个数据用公式

表 16-12　R_2Fe_{17}的磁数伸缩常数$(\times10^6)$[a]

	Ho_2Fe_{17}		Y_2Fe_{17}	
	$T=5K$	$T=290K$	$T=5K$	$T=290K$
$\lambda^{\alpha1,0}$	160	251	163	475
$\lambda^{\alpha2,0}$	278	555	387	887
$\lambda^{\alpha1,2}$	−17	−124	43	−33.5
$\lambda^{\alpha2,2}$	−23	−150	27	−129
λ^{γ}	−37	−21	−75	−1

[a] From Garcia-Landa et al. (1993).

$$\frac{\Delta l}{l}=\frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2}\cos(2\theta)+\frac{1}{4}\lambda^{\gamma,4}\cos(4\theta) \tag{16-45}$$

来拟合，得到 $\lambda^{\gamma,2}=7.25\times10^{-3}$，$\lambda^{\gamma,4}=0.53\times10^{-3}$，数据和拟合曲线见图 16-6。这些系数与标准二阶和四阶系数(Clark，1980)通过下式联系起来，

$$\lambda^{\gamma,2}(\text{Spano 等}) = \frac{1}{2}\lambda^{\gamma,2} - \frac{1}{7}\lambda^{\gamma,4}(\text{Clark}) \tag{16-46}$$

$$\lambda^{\gamma,4}(\text{Spano 等}) = \frac{1}{4}\lambda^{\gamma,4}(\text{Clark}) \tag{16-47}$$

• p. 554 •

这就完成了对单晶体中自发磁致伸缩最近结果的评述,更详细的结果可以参看以上所引用的文献。

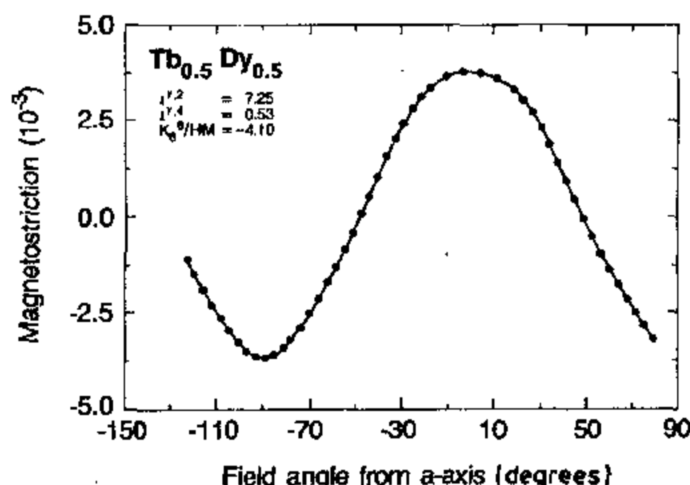


图 16-6 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}$在 80K 和 20kOe($10^7/(2\pi)Am^{-1}$)的外场下的磁致伸缩与相对于 a 轴的旋转角之间的关系。实线是数据的拟合线,拟合参数使用了二阶和四阶磁致伸缩及六阶各向异性值,它们的值列于图的右上角

16.3 压 磁 性

16.3.1 唯象理论

在上节中,我们导出了由于磁弹性而引起的长度变化表达式,它是相对于晶轴的测量方向和磁化方向的函数。当样品完全磁化时,它们被称为在不同方向的自发应变。从原理上来讲,当在给定的方向上施加一个外磁场时,通过测量不同方向上的长度变化,可以确定晶体的所有 λ^{ϵ}。虽然这些常数在测量完全磁化材料的应变大小时是很重要的,但是还必须补充其他的参数,以度量这个材料对外磁场和外应力的响应。一个最重要的响应参数是磁机械耦合因子 k。对一个没有内耗或辐射损失的理想过程来说,此参数的平方可以定义为能够从磁性自由度到弹性自由度转换的磁弹性体的最大能量值。k 与磁致伸缩材料的线性响应参数的关系可由下例给予说明:假定一个沿轴方向磁化了的多晶柱形棒或非晶磁致伸缩材料受到一个同样轴方向的外磁场 h_z 作用,那么沿这个轴的磁感应强度 B_z 和应变 ε_{zz}将发生变化。如果一个应力 t_{zz}被加在此棒的两端,那么按照 IEEE 省略下标的标记约定(IEEE,1990),B 和 ε 的变化可写为

$$\delta B = \mu^{t} \cdot h + d \cdot t \tag{16-48}$$

$$\delta\varepsilon = S^{H} \cdot t + d_{t} \cdot h \tag{16-49}$$

这里 μ^t 是恒定应力下的磁导率，S^h 是恒定磁场下的顺度，d 和 d_t 被称为压磁常数(Berlincourt 等，1964)。ϵ 而不是 s 被作为应变的标记。在能量为 h 和 t 的函数的条件下，容易证明 $d=d_t$。磁能的增量 E_{mag} 是 $-h\delta B$，k^2 能够被定义为单位能量中可被转换到磁性体系中的能量的最大值。可被转换到棒的磁性自由度的最大能量在恒定应力和恒定应变下是不同的，在恒定应变下 $\delta\epsilon=0$，式 16-49 意味着

$$t = -\frac{d}{S^h} \tag{16-50}$$

那么，不论是对于恒定应力还是恒定应变，δB 都可以单独由 h 给出，我们有

$$\frac{E^{\epsilon}_{mag} - E^{t}_{mag}}{E^{t}_{mag}} = -\frac{\left(\mu^t - \frac{d^2}{S^H}\right) - \mu^t}{\mu^t} \tag{16-51a}$$

$$k^2 = \frac{d^2}{S^H \mu^t} \tag{16-51b}$$

既然上式中的左边是 k^2 的定义，那么 k^2 也可以作为可转换到弹性系统中的最大能量部分，这可以通过构成 $(E^H_{el}-E^B_{el})/E^H_{el}$ 来加以证明，这儿 E_{el} 是 $t\delta\epsilon$ 从零到某个有限的小 t 的积分。E^H_{el} 和 E^B_{el} 分别是恒定磁场和恒定感应强度下的弹性能

$$E^H_{el} = \int_0^t t'\delta\epsilon^H = \int_0^t t' S^H \mathrm{d}t' = \frac{1}{2} S^H t^2 \tag{16-52}$$

$$E^B_{el} = \int_0^t t'\delta\epsilon^B = E^H_{el} - \frac{1}{2}\frac{d^2}{\mu^t}. t^2 \tag{16-53}$$

· p. 555 ·

然后用(16-53)式减去(16-52)式，再除以 E^H_{el}，所得结果与(16-51b)式比较，我们会发现上面的论断是正确的。我们已经引入了在固定 B 下的顺度 $S^B \equiv S^H(1-k^2)$，k^2 作为弹性能变化的定义使我们有可能写出杨氏模量的相对变化，$(Y^B-Y^H)/Y^H$，而 $Y=1/S$，它们的关系为

$$\frac{Y^B - Y^H}{Y^H} = \frac{k^2}{1-k^2} \tag{16-54}$$

上面的耦合因子在压磁学和压电学的著作中被表示为 k_{33}(Berlincourt 等，1964)。对各向同性材料所涉及到的一类耦合因子依赖于物体的形状和外加应力和磁场的方向，这是因为其他的弹性、磁性和(或)压磁性常数可以写入与感应强度和应变有关的方程中，这个磁感应强度和应变与磁场和应力相关。通常情况下，(16-48)式对磁感应强度的分量来说可变为三个方程，对应变分量，(16-49)式变为六个方程。形式上说来，对一个磁化的但是其他方面是各向同性的物体，对称性是 ∞/m，即存在着一个平行于磁化矢量的无限重的对称轴和一个垂直于磁化矢量的反映面。为了确定压磁、顺度和磁导率矩阵，这种对称性等价于 $6/m$，它是在 16.2.1 节中讨论的六角对称性中的一种。对于秩数为 3 的压磁张量，这种对称性能支持 d 常量的矩阵(Voigt，1917)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & d_{14} & d_{24} & 0 \\ 2 & 0 & 0 & d_{24} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{16-55a}$$

用这种约化的标记，$d_{31} \equiv d_{3,11}$，$d_{33} \equiv d_{3,33}$，$d_{14} \equiv d_{1,23}$。$d_{31} \neq 0$ 意味着沿着对称(3)轴施加的

场在垂直面上产生了一应变，同样，$d_{33}\neq0$ 意味沿对称轴所加场方向引起一应变 ϵ_{33}。$d_{24}=d_{2,23}$是一个压磁常数，它表示在剪切平面上的磁场和剪切应变(ϵ_{23})的耦合。剩下的项是 $d_{14}(d_{1,23})$，它要求产生一个垂直于包含对称轴的剪切平面的磁场。在任何一种磁性材料中都没有报道后者的测量。这个特殊的压磁系数直接和额外的磁弹性模式有关，该模式在 16.2.1 节中叙述 $6/m$ 六角晶系的自发磁致伸缩时讨论过。

• p. 556 •

磁致伸缩和电致伸缩材料之间存在着共同点，例如，磁致伸缩材料的能量形式可以通过 $D\to B,E\to H$ 从电致伸缩能量式中得到。尤其是在对磁致伸缩多晶和非晶材料与对电致伸缩陶瓷材料的描述上是类似的，电致伸缩陶瓷的压电性通常是通过在高温下极化产生的，即给一各向同性陶瓷施加一电压，然后在低于居里温度时突然撤去而得到。这样导致的对称被称为横向各向同性，即所有垂直于极轴的方向都是等价的。按 IEEE 对压电晶体(IEEE，1961)的标准，这种对称性可写为 $C_{\infty v}$。为获得弹性、压电性和介电常数，可以利用下面的事实，即这种对称如同六角对称 $6mmm$，这些张量的所有性质都是相同的。这种对称性是由一个六重旋转轴和三个垂直于 a,b,c 六角轴的镜对称面构成，仅需要的压电常数是 $d_{113}=d_{223}$，d_{333}和 d_{322}。同样地，我们能够把这种材料看作是各向同性的，外加一个强制介电质位移 D，这种强制使对称性从各向同性降低到 $C_{\infty v}$。Mason(1966)通过将能量写作位移和应力的幂级数形式推导出了弹性、压电性和介电的常数，对各向同性材料，这些系数具有张量的特点。

在压磁性上出现的不同归因于对各向同性材料上施加的一个轴向磁化引起的不同对称性。在磁化的情况下，压磁下的对称性将是 $C_{\infty h}$(在 Hermann-Mauguin 标记中记为 ∞/m)，意味着除了在垂直于磁化轴的所有方向上是等价的之外，还存在通过垂直于这个轴的平面的镜面对称，而没有像在极化的压电陶瓷中那样包含 c 轴的镜面。这种情况很容易设想，用在 x-y 平面内流过的电流替代磁场或磁化强度来解释。由于此电流在对包含 c 轴的任一平面反映时将改变符号，因而在此操作下，系统将不再回到自身状态。结果能量形式中存在项：

$$t_{13}h_2-t_{23}h_1 \tag{16-55b}$$

这项将导致 $d_{123}=-d_{213}$或 $d_{14}=-d_{25}$。但是至今还不知道这个“额外”压磁常数的测量方法。

• p. 557 •

16.3.2 大耦合因子材料

压磁材料在换能器和传感器方面的应用前景近若干年来有极大的变化。在具有大磁致应变的稀土化合物和合金以及高耦合的金属玻璃研制出来以前，可选择的材料是 Ni 及 Ni 与其他 3d 元素的合金，以及用 Co 替代的镍-铁的铁氧体。浏览表 16-13 可以发现，这些材料的 k_{33}相对于压电陶瓷体来说都是很小的(Berlincourt，1964)，另外考虑到它们小的 λ_s 值，这些不利条件使得这类压磁材料不适合于需要高应变的场合，它们仅仅在高频下需要轻负载，而饱和磁致伸缩的大小和耦合因子的值不那么重要时才被加以考虑。新的磁性材料再次引起了对压磁器件的注意，稀土化合物和合金在许多情形下表现出大的磁致伸缩，特别是在稀土-铁 Laves 相中(RFe_2，和 $RR'Fe_2$；R 和 R′表示 Tb，Dy，Ho，Er 以及

表 16-13　最大的磁机械耦合因子 k_{33}

Material	k_{33}
Polycrystals	
Ni	0.31
50%Co50%Fe	0.35
4.5%Co95.5%Ni	0.51
$TbFe_2$	0.35
$Tb_{0.5}Dy_{0.5}Fe_2$	0.51
$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$	0.53—0.60
$Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$(oriented)	0.63—0.74[a]
$Tb_{0.20}Dy_{0.22}Ho_{0.58}$	0.60—0.66
$SmFe_2$	0.35
$Sm_{0.85}Dy_{0.12}Fe_2$	0.55
Amorphous ribbons	
2605 Co	0.70
2605 S-2	0.935
2605 Sc	0.952-0.969
AF 10(wires)	0.926-0.956
Piezoelectric ceramics	
PZT4	0.70
$PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$	0.626

[a] Values as large as 0.8 have been achieved under prestress(Moffett et al.,1991).

Tm)，在剩磁态下 $TbFe_2$ 表现出大于 2.5×10^{-3}的 λ_s 值(Clark，1980)。某些此类材料的耦合因子也是很可观的，对 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ 的取向多晶，$k_{33}^2=0.74$(参见表 16-13)。这种材料及其他的 $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ 材料能够从 Moffett 等人(1991)的文献中得到。在本节的下面，我们将集中讨论具有高磁机械耦合的非晶材料的性质，以及在测量它们的压磁常数和耦合因子时伴随着的问题。$Fe_{80}B_{20}$基玻璃的饱和磁致伸缩值列于表 16-14，这些值是变化的，但都没有超过 $Fe_{80}B_{20}$在室温下的 $\lambda_s\approx45$(O'Handley，1978)。而横向退火 2605SC(Fe-B-Si-C)带的饱和磁致伸缩大小可与 Ni 多晶相比较，所报道的磁机械耦合因子 k_{33}值高达 0.97(Clark 和 Wun-Fogle，1989)。这种优异的能量转换是由于对它或其他类似的非晶材料，在低的磁场下磁矩很容易转动。为把注意力集中在磁机械耦合中包含的最重要参数上，考查一个非晶带中的简单磁化模式便也足够了(Spano 等，1982)。设想有一个在磁场中退火的锻带，退火温度接近于居里温度(该温度必须小于晶化温度)，如图 16-7 所示。撤去磁场和降低温度之后，磁性排列正是预想的在带的长轴的横向排列组成的 180°畴，这是由于磁场退火的效果产生一个相干的横向单轴各向异性。磁矩沿此轴方向交替排列。随着在长轴方向加磁场，这两个方向的磁矩将简单地旋转到场方向，而没有畴壁的移动。在某个磁场 H_a 时，磁化强度旋转了 90°，而完全沿磁场方向排列。耦合因子 k_{33}^2可以作为磁场的函数计算，如下所述，两类畴中任何一个磁能密度，用 SI 单位表示均为

表 16-14　室温下非晶合金的饱和磁致伸缩

Alloy	$10^6\lambda_s$
$Fe_{80}B_{20}$	32[a]
$Fe_{80}B_{20}$	46[b]
$Co_{70}Fe_{10}B_{20}$	+40[c]
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	+0.60[c]
$Co_{80}B_{20}$	−4.0[c]

[a] Datta et al. (1984)；[b] Tsuya et al. (1975)；[c] O'Handley(1978).

$$E_{mag}=\mu_0HM_D\alpha_z+K\alpha_z^2 \tag{16-56}$$

• p. 558 •

z 是沿长轴的磁场 H 的方向，M_D 是畴的磁化强度，μ_0 是真空磁导率，K 是单轴各向异性能密度。假定磁化强度被限定在带平面内，故 $\alpha_y=0$。假定沿长轴(3)方向加一应力 t 而其他所有的应力均为 0，那么弹性能是 $E_{el}=(1/2)S_{33}t^2$。最后，按应力和磁化方向表示的磁弹性能为

$$E_{me}=\frac{3}{2}\lambda_s t\left(\alpha_z^2-\frac{1}{3}\right) \tag{16-57}$$

考虑到只有 $t_{3,3}$是非零的，故 E_{me}的表达式是按应力而不是按应变来表示的。能密度和 E_{mag}

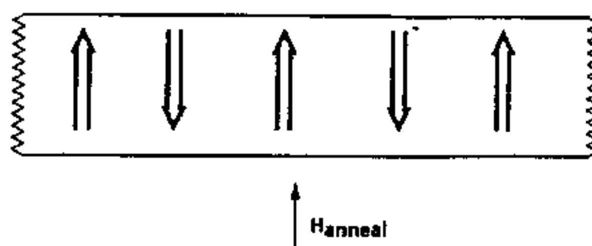


图 16-7 在带场退火下的非晶锻带的畴分布。退火场被加在图中所示方向，退火温度稍低于居里温度

$+E_{el}+E_{mc}$就可以作为任一个畴的能量密度的简单模式，保持 t 是常数时，求能量密度和对 α_z 的最小值，可得

$$\alpha_z = \frac{\mu_0 H M_D}{2K - 3\lambda_s t} \tag{16-58}$$

由上式可推出

$$\mu' = \frac{\delta B}{\delta H}\bigg|_t = \mu_0 + \frac{\mu_0^2 M_D^2}{2K - 3\lambda_s t} \tag{16-59}$$

为计算耦合还必须再加两个要素：一个是 S^B，它是在恒定通量密度下的顺度，可以从高场声速测量中得到；另一个需要的要素是 d 或压磁常数，它可以从这个模型中得到，用(16-55a)式和

$$d = \frac{\delta B}{\delta t}\bigg|_H \tag{16-60}$$

我们得到

$$d = \frac{3\mu_0^2 H M_D^2 \lambda_s}{(2K - 3\lambda_s t)^2} \tag{16-61}$$

然后，从 k_{33}^2的定义(16-51b)，使用式(16-59)和

$$S^H = \frac{S^B}{1 - k_{33}^2} \tag{16-62}$$

可以得到

$$\frac{k_{33}^2}{1 - k_{33}^2} = \frac{9\mu_0^2 \lambda_s H^2 M_D^2}{S^B(2K - 3\lambda_s t)^3} \tag{16-63}$$

式(16-59)中的第一项被忽略了。这个表达式在 $H \leq H_2$ 时成立，这里

$$H_2 = \frac{2K - 3\lambda_s t}{M_D \mu_0} \tag{16-64}$$

对 $H > H_2$，$\cos\theta = 1$，这个模型预言 d 常数(因此 k_{33}^2)变为零。虽然并没有实验证明，但观察到的低场下的磁化强度、磁导率以及压磁常数的行为与这个模型所预言的是相符的。当把这种模型看作是对此物理过程的一个合理的描述时，从式(16-63)中可以看到当外加应力为零时耦合因子对单轴各向异性极为敏感，这种单轴各向异性可以利用磁场退火方法附着在带上，并且它的大小也可能通过改变退火温度、退火场强或退火时间，或者是通过它们的组合来调节。预计 d 常数和 k_{33}的最大值是出现在饱和场时，这里

$$d_{max} = \frac{3\lambda_s M_D \mu_0}{2K - 3\lambda_s t} \tag{16-65}$$

和

$$\frac{k_{33}}{1-k_{33}^2}\bigg|_{\max} = \frac{(3\lambda_s)^2}{S^B(2K-3\lambda_s t)} \tag{16-66}$$

· p. 559 ·

注意这两个量都是和单轴各向异性成反比例的。式(16 65)和(16-66)也表明只要 $\lambda_s>0$，纵向张力进一步增强了磁机械转换。推广这个模型到相对于长轴是非 90°的退火情况，可以证明 90°的退火条件是耦合因子的最佳条件(Thomas 和 Gibbs，1992)。这个模型的特点在研究倾斜退火的 Fe 基合金 2605S2($Fe_{0.78}B_{0.13}Si_{0.09}$)和 2605SC($Fe_{0.81}B_{0.135}Si_{0.035}C_{0.02}$)金属玻璃，以及两种 Fe-Ni 基合金 2826MB($Fe_{0.40}Ni_{0.38}Mo_{0.04}B_{0.18}$)和 Vitro VAC0040($Fe_{0.40}Ni_{0.40}B_{0.20}$)中得到证实。

我们注意到当 $H>H_2$ 时，这种模型对真实材料的磁性和磁弹性行为的预计是不成功的，微观测量给这种模型带来了进一步的限制。像金属玻璃 2605Co($Fe_{0.67}Co_{0.18}B_{0.14}Si_{0.01}$)之类的材料，在低于 H_2 的场下也表现出一个对磁化强度的近线性关系，但这种材料的 H_2 比在 2605SC 中的 H_2 要大一个数量级。基于 Mössbauer 测量结果，Co 带中磁化强度方向的偏离或发散大约是±30°，而在 SC 中仅为±10°(C. Bucci，1982，Savage 和 Spano 也给出了同样结果)。显然，在含 Co 的带中必须考虑磁化强度的局域发散。

16.3.3 高 k 材料的测量

对 k^2 约为 1.0 的材料，利用传统的共振技术准确测量 k 值是困难的，在这种测量中，耦合因子的确定是观察磁致伸缩材料棒的共振(fr)和反共振频率(fa)，k^2 和 fr/fa 的数

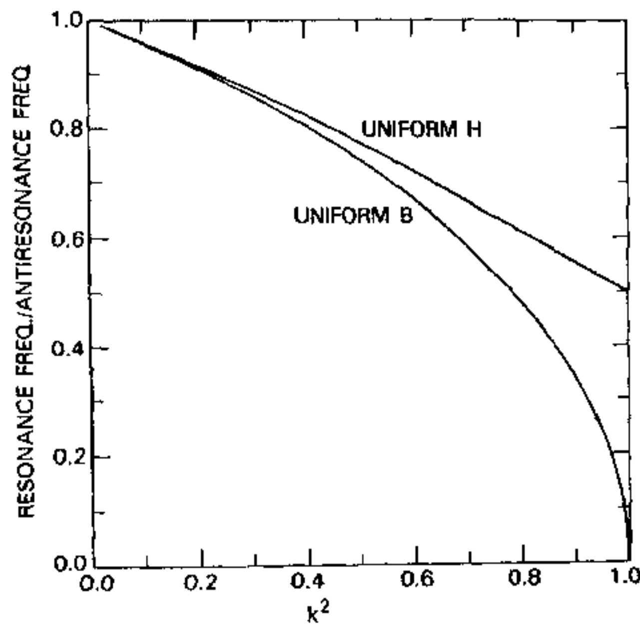


图 16-8 在对运动方程的两种近似条件下，磁致伸缩棒的共振和反共振频率的比与 k^2 的关系

学关系依赖于此棒中 B 和 H 的分布。见图 16-8的说明，图中给出了对均匀的 B 和 H 分布，两种极限情况下的 fr/fa 相对于 k^2 的变化关系，对 $k^2>0.5$，这种分布的选择是重要的(Hathaway 和 Spano，1984)。原理上讲来，k_{33}^2能够从棒的完整的共振谱结合边值问题的

解来确定，但这是一项相当复杂的工作。在带状情况下，这个工作更为艰巨，此时锻带的形状不像棒状或条状适合于分析。

已经提出了一个直接测量 k 的方法，即分别在恒定应力和恒定应变下测量材料的磁导率，然后利用(16-51)可以得到 k^2。恒定应变可以通过将锻带浸入高粘滞度的流体中得到(Wun-Fogle 等，1986)。这种方法尤其适用于高耦合材料，对这种材料，μ^t 和 μ^ε 相差很大，因而可以检测到它们值的不同。

• p. 560 •

测量 d 常数和磁致伸缩随外场的变化是进一步发展的一种直接的方法(Clark 和 Wun-Fogle，1980)，这里需要两个磁导率，它们按上面所述方法测量，d 常数从式(16-51)来确定：

$$d = S^B \frac{\mu^t}{\mu^\varepsilon} \sqrt{\mu^t - \mu^\varepsilon} \tag{16-67}$$

通过式(16 50)可以得到 S^H 和 S^B 的联系，S^B 可以通过测量高外磁场的声速得到，加高外场的原因是使磁弹性耦合能被有效地消去。那么磁致伸缩应变可以被写为：

$$\lambda(H) = \sum_0^H d \cdot \delta H \tag{16-68}$$

再次强调，这种方法是否成功取决于 μ^t 和 μ^ε 之间是否存在着可以测量的差别。注意通常情况下，对任一强度的磁弹性耦合，$\mu^t > \mu^\varepsilon$。由于大的磁弹性耦合伴随着大的磁导率，因此为准确地确定内禀耦合，必须考虑到退磁作用。k_{max}的值和经过修正的耦合 ki_{max}的值，以及 H_a，λ 和 M_s 均可从 Clark 和 Wun-Fogle(1989)文献中得到。最大的 k 和 d 通常出现在接近但低于 H_a 的场下，高场下，这两个量下降迅速与否依赖于合金的成分和退火的类型。不同合金成分的 $d(H)$和 $\lambda(H)$的曲线见图 16-9 到图 16-11。图 16-11 是对 2605SC ($Fe_{0.81}B_{0.135}Si_{0.035}C_{0.02}$)的两个样品的 $d(H)$曲线，这个图形表明了高耦合材料的一般规律，即对于一个给定组分的合金，响应函数 k 和 d 比饱和参数 λ_s 和 M_s 对制备和热处理细节更为敏感。

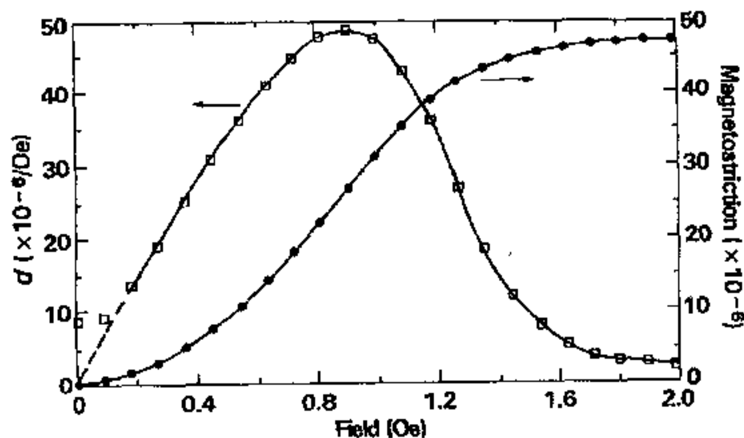


图 16-9　金属玻璃 2605CO 的压磁常数 d 和磁致伸缩 λ 与磁场的关系[$1\text{Oe}=10^3/(4\pi)\text{Am}^{-1}$]，参数的测量是通过文中所述的测量磁导率的方法

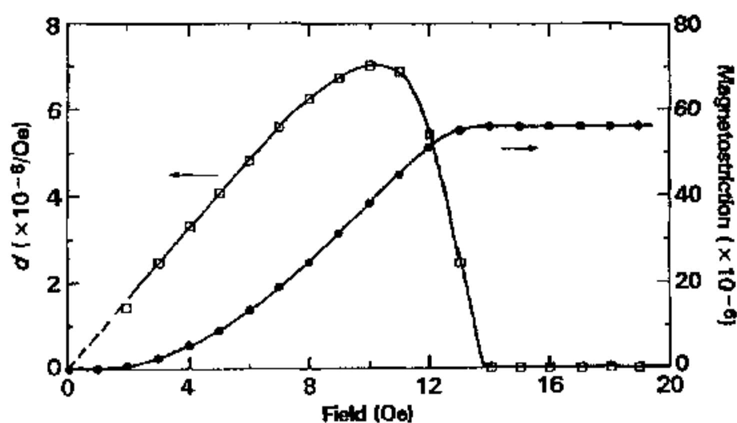


图 16-10　金属玻璃 2650S-2 的压磁常数 d 和磁致伸缩 λ[1Oe=$10^3/(4\pi)$Am^{-1}]

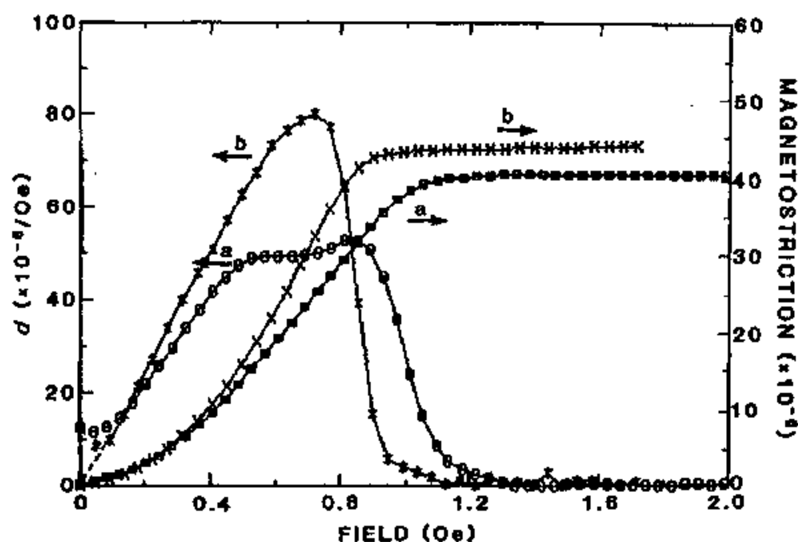


图 16-11　两个 2650SC 锻带的压磁常数 d 和磁致伸缩 λ，样品采自不同的部分但经历等同的热处理过程：(a)Lot D-81；(b)Lot D-147[1Oe=$10^3/(4\pi)$Am^{-1}]

• p. 561 •
• p. 562 •

16.3.4　丝状压磁材料

非晶金属玻璃能够制备成丝材，尤其是 Fe 基玻璃，为定义它们的磁性和磁致伸缩性质，已经进行了广泛的研究。虽然它们的形状并不容许在低场下出现像非晶锻带那样简单的磁畴结构，但也有报道某些横向退火丝材具有非常高的磁机械耦合常数，例如由表 16-13 中给出的最后两项。鉴于在锻带场合容易施加的应力是导致纵向应变的纵向拉伸，而在丝材中容易施加的是扭转和拉伸，它将产生扭变和纵向应变。组分为 $Fe_{77.5}B_{15}Si_{7.5}$的丝材特别地显示出一组 M-H 回线，对扭转角和通过丝材的电流极其敏感。尤其是这个回线对 H 是高度不对称的，是逆 Wiedemann 效应的表现形式(Vela'zquez 等，1991)。$Fe_{77.5}B_{15}Si_{7.5}$带有不同电流，施加相同扭转和轴向拉伸的 M-H 曲线表示在图 16-12 中，数据采自

Wun-Fogle 等人(1991)。

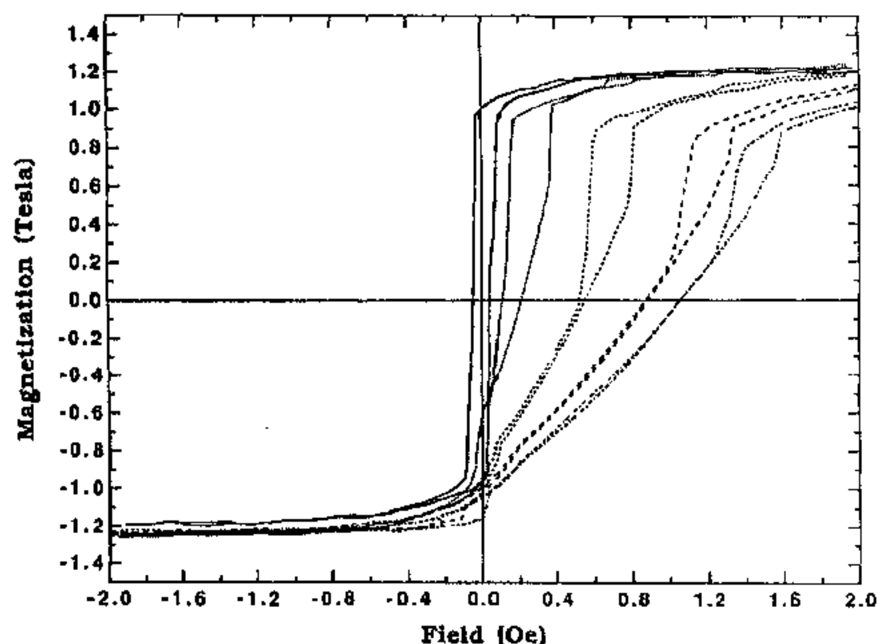


图 16-12　沿横向退火的 $Fe_{77.5}B_{15}Si_{7.5}$ 丝材的轴向施加的磁场与磁化强度的关系。丝材受到 400°m^{-1} 的扭矩作用,轴向应力为 37MPa,轴向通有电流 0(实线),20.2mA(点线),60mA(短划线),100mA(长划线),120mA(点划线)[1Oe＝$10^3/(4\pi)$Am^{-1}]

16.4　总　　结

虽然对铁磁性材料的磁致伸缩的理论缺乏一个普适和第一性的理论,但对稀土金属和与非过渡元素组成的合金和化合物则也形成一个已被证明是成功的模型。这一模型也相当好地说明了整个稀土系列饱和磁致伸缩符号的变化。另一方面,这种模型对磁致伸缩的绝对值的预言倒并不那么成功。对过渡元素、化合物和合金的理论远没有达到令人满意的程度。

• p.563 •

从 70 年代开始,由于发现了许多稀土-铁二元系和赝二元系中出现的大磁致伸缩,重新引发了对稀土化合物的磁弹性行为的研究兴趣。尽管对大量的稀土化合物进行了基础的科学研究,尤其是与铁及钴构成的化合物。但是应用目标的研究工作仍集中在稀土-铁赝二元系,尤其是 Tb-Dy-Fe Laves 相化合物的压磁性质上。对赝二元系 $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ 已进行了详细的研究。因四方畸变很小,所以多晶样品材料只能提供单晶样品的 2/3 的饱和应变。由于已能制备[112]取向的材料,恢复了大部分磁致伸缩应变,所以这个缺点也被部分克服了。室温下 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 的磁晶各向异性很小,故这种材料的磁致应变在相对低的磁场下便可以产生。这是由于 Tb 和 Dy 的单离子磁各向弃性相互抵消的结果,Tb 的磁化强度的取向是[111]而 Dy 是[100]。为使低温下磁各向异性能相互抵消,单离子体理论(看来似乎也较为成功)要求此赝元系富 Tb;反之亦然,在高温时对低各向异性的压磁材

料中需要贫 Tb。

对不需大的作用力的应用场合,如作为传感器的换能材料,铁基非晶材料是具有吸引力的。横向退火的非晶 Fe-B-Si-C 锻带具有大于 0.97 的磁机械耦合系数,这是近乎完美的能量转换。具有相同化学组分的材料最近也制备成丝材。纵向机械耦合也很大,但不能像在锻带中那样理解丝材中的磁化过程。当运用别的模型时,可能会说明这些丝材显示出的大的耦合因子的原因。

尽管磁致伸缩的理论存在着缺陷,但最近十多年来在磁致伸缩换能器和传感器方面取得了快速的进展。除了对过渡金属和合金的常见的问题外,甚至在对稀土铁和稀土钴化合物的理解上依然存在着差距。例如我们并不清楚在 $GdCo_2$ 中磁致伸缩大的各向异性的起源,据报道,$\lambda_{100} \approx 10^{-3}$ 而 $\lambda_{111} < 10^{-4}$。最后,在赝二元系 $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ 中难以理解的小的 λ_{100} 也是一个问题。这些问题的解决可能需要更为真实的对巡游的 Fe 和 Co 电子的处理。如果这样,对这些重要材料的磁弹性的理解将是一个长期的过程。

16.5 致　　谢

我们对 M. L. Spano 和 M. Wun-Fogle 的帮助表示感谢。尤其对 J. Powell 在准备文本和图表时辛勤的工作表示感谢。

16.6 参考文献

Abbundi, R., Clark, A. E. (1977), *IEEE Trans. Mag. MAG-13*, 1519.

Abbundi, R., Clark, A. E. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 1969.

Abbundi, R., Clark, A. E., Koon, N. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 1671.

Akulov, N. S. (1930), *Z. Phys. 66*, 533.

Alers, G. A., Neighbours, J. R., Sato, H. (1960), *J. Phys. Chem. Solids 13*, 40.

Alexandryan, V. V., Levitin, R. Z., Markosyan, A. S., Snegirev, V. V., Shehurova, A. D. (1987), *Sov. Phys. – JETP 92*, 502.

Andreev, A. V., Zadvorkin, S. M. (1990), *Phys. Met. Metall. 69*, 85.

Andreev, M. I., Bartashevich, A. V., Deryagin, A. V., Zadvorkin, S. M., Tarasov, E. N. (1988), *Sov. Phys. – JETP 67*, 771.

Andreev, A. V., Zadvorkin, S. M., Tarasov, E. N. (1992), *J. Alloys Compd.*, to be published.

Barbara, B., Rossignol, M. F., Vehara, M. (1977a), *Physica 86–88b*, 183.

Barbara, B., Giraud, J., La Forrest, J., Lemaire, R., Siaud, E., Schweitzer, J. (1977b), *Physica 86–88 B*, 155.

Bell, D. G. (1954), *Rev. Mod. Phys. 26*, 311.

Belov, K. P., Goryaga, A. N., Shermetev, V. N., Naumova, O. A. (1985), *JETP Lett. 52*, 97.

Berger, L. (1977), *Physica 91 B*, 31.

Berlincourt, D. A., Curran, D. R., Jaffee, H. (1964), in: *Physical Acoustics*, Vol. 1: Mason, W. P. (Ed.). New York: Academic Press.

Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. Toronto: Van Nostrand.

Brown, W. F. (1955), *J. Chem. Phys. 23*, 1514.

Callen, E., Callen, H. (1965), *Phys. Rev. 139*, A455–A471.

Callen, H. B., Goldberg, N. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 976.

Callen, E. R., Clark, A. E., De Savage, B., Coleman, W., Callen, H. B. (1963), *Phys. Rev. 130*, 1735.

Carr, W. J. (1959), in: *Magnetic Properties of Metal and Alloys*. Cleveland, OH: American Society for Metals, Chap. 10.

Chen, H. S. (1980), *Rep. Prog. Phys. 43*, 353–432.

Clark, A. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 7.

Clark, A. E., Strakna, R. E. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, 172.

Clark, A. E., Wun-Fogle, M. (1989), *IEEE Trans. Mag. MAG-25*, 3611.

Clark, A. E., De Savage, B., Bozorth, R. (1965), *Phys. Rev. 138*, A216.

Clark, A. E., Abbundi, R., McMasters, O., Savage, H. (1977), *Physica 86–88b*, 73.

Clark, A. E., Abbundi, R., Gilmore, W. (1978), *IEEE Trans. Mag. MAG-14*, 542.

Clark, A. E., Teter, J. P., Wun-Fogle, M. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5771.

Coqblin, B. (1977), *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earths*. London: Academic Press.

Cullen, J. R., Rinaldi, S., Blessing, G. V. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 1960.

Datta, A., Nathasingh, D., Martis, R. J., Flanders, P. J., Graham, C. D., Jr. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 1784.

Du Tremolet de Lacheisserie, E. (1993), *Magnetostriction (Theory and Applications of Magnetoelasticity)*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Du Tremolet de Lacheisserie, E., Rouchy, J. (1982), *J. Magn. Magn. Mater. 38*, 77.

Elliott, R. J. (1972), in: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*: Elliott, R. J. (Ed.). London: Plenum Press, Chap. 1.

Garcia-Landa, B., Ibarra, M. R., Algarabel, P. A., Kayzel, F. E., Anh, T. H., Franse, J. J. M. (1992), *Physica B177*, 227–232.

Garcia-Landa, B., Algarbel, P. A., Ibarra, M. R., Kayzel, F. E., Anh, T. H., Franse, J. J. M. (1993), *J. Appl. Phys. 73*, 6147.

Gersdorf, R. (1961), Thesis, University of Amsterdam.

Gignoux, D., Givord, R., Perrier de la Bâthie, R., Sayetat, F. (1979), *J. Phys. F: Met. Phys. 9*, 763.

Hathaway, K., Cullen, J. (1991), *J. Phys.: Condens. Matter. 3*, 8911.1.

Hathaway, K. B., Spano, M. L. (1984), *J. Appl. Phys. 55*, 1765.

Heine, V., Kok, W. C., Nex, C. M. M. (1984), *J. Magn. Magn. Mater. 43*, 61.

Hunt, F. V. (1954), *Electroacoustics*. New York: American Institute of Physics Acoustical Society of America.

Hutchings, M. T. (1966), in: *Solid State Physics*, Vol. 16: Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). New York: Academic Press, p. 227.

IEEE (1961), *Standard on Piezoelectric Materials*, IEEE Std 179-1961 (Reaff. 1971).

IEEE (1990), *Standard on Magnetostrictive Materials: Piezomagnetic Nomenclature*. IEEE Std 319-1990.

Kittel, C. (1949), *Rev. Mod. Phys. 21*, 541.

Kittel, C. (1957), *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, Chap. 1.

Lee, E. W., Pouvarian, F. (1976), *Phys. Status Solidi (a) 34*, 383.

Levitin, R. Z., Markosyan, A. S. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 84*, 287.

Markosyan, A. S. (1980), *Sov. Phys. – Solid State 22*, 2023.

Markosyan, A. S. (1981), *Sov. Phys. – Solid State 23*, 965.

Mason, W. P. (1950), *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*. Toronto: Van Nostrand, p. 45.

Mason, W. P. (1966), *Crystal Physics of Interaction Processes*. New York: Academic Press.
Moffett, M. B., Clark, A. E., Wun-Fogle, M., Lindberg, J., Teter, J. P., McLaughlin, E. A. (1991), *J. Acoust. Soc. Am. 89*, 1448.
Moorjani, K., Coey, J. M. D. (1984), *Magnetic Glasses*, Vol. 6, in: *Methods and Phenomena*, Wolsky, S. P., Czanderna, A. W. (Series Eds.). Amsterdam: Elsevier.
Mori, K. (1983), unpublished.
Mori, K., Cullen, J., Clark, A. (1983), *IEEE Trans. Mag. MAG-19 (5)*, 1967.
Morin, P., Schmitt, D. (1990), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 1.
Nakamura, Y. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 31–34*, 829.
O'Handley, R. C. (1978), *Phys. Rev. B 18*, 930.
O'Handley, R. C., Sun, S. W. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 104–107*, Part III, 170.
Ohta, Y., Shimizu, M. (1982), *J. Phys. F: Met. Phys. 12*, 1045.
Purwins, H. G., Leson, A. (1990), *Adv. Phys. 39*, 309–405.
Radeloff, C. (1964), *Z. Angew. Phys. 17*, 247.
Rayne, J. A., Chandrasekhar, B. S. (1961), *Phys. Rev. 122*, 1714.
Rhyne, J. J. (1972), in: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*: Elliot, R. J. (Ed.). London: Plenum Press, Chap. 4.
Rhyne, J. J., Legvold, S. (1965), *Phys. Rev. 138*, A507.
Savage, H. T., Spano, M. L. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 8092.
Slonczewski, J. C. (1961), *J. Appl. Phys. 32*, Suppl.
Spano, M. L., Hathaway, K. B., Savage, H. T. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 267.
Spano, M. L., Clark, A. E., Teter, J. P., Cullen, J. R. (1988), *J. de Phys.* C8, 347.
Stevens, K. W. H. (1952), *Proc. Phys. Soc. A65*, 209.
Taylor, K. N. R. (1971), *Adv. Phys. 20*, 551.
Thomas, A. P., Gibbs, M. R. J. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 103*, 97–110.
Tsuya, N., Arai, K. L., Shiraga, Y., Yamada, M., Matsumoto, T. (1975), *Phys. Status Solidi (a) 31*, 557.
Velázquez, J., Váquez, M., Hernando, A., Savage, H. T. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 6525.
Voigt, W. (1928), *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: G. B. Teubner, VIII. Abschnitt.
Wassermann, E. F. (1990), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5: Buschow, K. H. J., Wohlfarth, E. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 3.
Wohlfarth, E. P. (1980), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1: Buschow, K., Wohlfarth, E. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Chap. 1.
Wun-Fogle, M., Clark, A. E., Hathaway, K. B. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 54*, 893.
Wun-Fogle, M., Restorff, J., Clark, A. E. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 6519.

一般阅读资料

Berlincourt, D. A., Curran, D. R., Jaffe, H. (1964), *Piezoelectric and Piezomagnetic Materials and Their Function in Transducers*, Chap. 3, in: *Physical Acoustics*, Vol. 1A: Mason, W. P. (Ed.). New York: Academic Press.
Bozorth, R. M. (1951), *Ferromagnetism*. New York: Van Nostrand.
Carr, W. J. (1959), *Magnetostriction*, Chap. 10, in: *Magnetic Properties of Metals and Alloys*. Cleveland, OH: American Society for Metals.
Chicazumi, S. (1964), *Physics of Magnetism*. New York: Wiley.
Clark, A. E. (1980), *Magnetostrictive Rare Earth Fe_2 Compounds*, Chap. 7, in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1: Wohlfarth, E. P. (Ed.). Amsterdam: North-Holland.
Coqblin, B. (1977), *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earths*. London: Academic Press.
Cullity, B. D. (1972), *Introduction to Magnetic Materials*. Reading, MA: Addison Wesley.
Du Tremolet de Lacheisserie, E. (1993), *Magnetostriction*. Boca Raton, FL: CRC Press.
Hunt, F. V. (1982), *Electroacoustics*. New York: American Institute of Physics/Acoustical Society of America.
Moorjani, K., Coey, J. M. D. (1984), *Magnetic Glasses*. Amsterdam: Elsevier.
Morin, P., Schmitt, D. (1990), *Quadrupolar Interactions and Magneto-Elastic Effects in Rare-Earth Intermetallic Compounds*, Chap. 1, in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 5: Amsterdam: North-Holland.

17　高密度磁光记录材料

Philip J. Grundy
Department of Physics, University of Salford, U. K.
(王荫君　译　　朱　涛　校)

目　录

符号与缩语表

A	某一材料交换常数
a, c	晶轴
$(BH)_{max}$	最大磁能积
d	晶粒尺寸,在一般情况下为结构单元
E	杨氏模量
H_c	矫顽力
H_n	磁畴形核场
K_c	磁弹性能
K_{eff}	有效垂直各向异性能
K_s, K_v	表面和体对垂直各向异性能的贡献
K_u	垂直各向异性能
M	磁化强度
M_r	剩磁
M_{RE}	稀土亚格子磁化强度
M_s	饱和磁化强度
M_{TM}	过渡金属亚格子磁化强度
M_{TOT}	总磁化强度
n	拟合参数
n	多层膜的周期数
r	磁滞回线的矫形比
T	温度,光透过率
t	层厚
T_c	居里温度
T_{comp}	抵消温度
ΔT	室温以上的晶化温度值
x, y, z	多层膜中 X,Y,或 Z 层的厚度(nm)
α_f	膜的膨胀系数
α_s	基片膨胀系数
δ	畴壁宽度
θ	有效克尔转角
θ_f	法拉第角
θ_k	克尔角
λ_s	饱和磁致伸缩
μ	泊松比率
μ_0	磁常数

μ_B	玻尔磁子
σ	应力(膜中)
σ_W	畴壁能
ϕ	磁化强度和应力间的角

BER	误码率
CAD	计算机辅助设备设计
CAM	计算机辅助设备制造
CD	小型密积盘
CNR	载噪比
DC	直流
f. c. c.	面心立方
GdIG	钆铁石榴石
GGG	钆镓石榴石
h. c. p.	六角密堆积
LPE	液相外延
r. f.	射频
RE	稀土
RETM	稀土-过渡金属
MBE	分子束外延
MET	金属蒸发带
RH	相对湿度
ROM	只读存储器
RTCC	室温补偿成分
SNR	信噪比
TM	过渡金属
TMO	热-磁-光

• p. 570 •

17.1 引　　言

这一章是有关高密度磁光记录薄膜材料的评述。为了说明材料的发展，首先必须考虑热-磁-光(TMO)记录系统的所有基本的工作原理。虽然我们不会仔细讨论这些方面，但有关信息如何在膜上或通常所说的“介质”上被写入，然后被读出的一些知识是需要的。下面的叙述将包括各种技术的开发，正是这些技术使得目前介质的性能得到最大可能的应用。将用简短的历史说明材料的发展，这一发展导致 TMO 记录技术成功地得到了利用。TMO 信息存储商品化的实现主要归功于找到了合适的存储介质和小型光盘头的应用，它类似于 CD-ROM 上的光头。本文将讨论合适的膜和介质的重要材料性能，同时也会述及到基片材料的性能。某些论述还涉及磁光膜的制备方法。总之，文章的主要目的在于叙述高密度记录材料的当前状况和未来可能的发展。

17.2 热-磁-光记录

17.2.1 原理

目前，技术上获得成功的磁光信息存储已经商品化。70 年代的实验探索了磁光记录的特征和它的可行性。由于固体二极管激光器、集成光学、能检测和稳定的记录介质之间的紧密装配，这一技术在 80 年代获得了发展。80 年代初，采用稀土和过渡族金属合金薄膜介质实现了能重写的密装配的盘和激光二极管系统。第一个商用并带有可更换盘的 TMO 标准驱动器在 1988 年作了演示。目前，技术上已成熟，并能提供很大的存储容量，密度接近于 10^8bits(位)/cm^2，在一张 5.25 英寸的可更换的盘上存储容量可达 650Mbytes(兆字节)。

如图 17-1(a)所示，在 TMO 记录中，微小的磁畴用来作为信息的标记，磁畴的磁化方向和围绕它的区域的磁化方向相反。这样的记录介质是被淀积在一种合适基片上的薄膜。记录介质被做成薄膜是出于有关存储技术上的许多考虑，例如，驱动盘格式和录放程序，但也出于某些基本的原因，包括合适的磁和磁光以及热磁特性的要求，以保证信息的写、存、读和抹掉。图 17-1(b)概要地给出了一种典型 TMO 盘的结构。从图中看到，激光通过基片进入薄膜记录介质和附加层，附加层的作用是尽可能地发挥盘的光学和磁光性能并保护记录介质层。

• p. 571 •

信息存入是通过激光束在膜上局部加热来实现的。温度上升使这局域区域达到居里温度从而失去磁性或者它的矫顽力掉到非常低的值。然后，减小激光功率，同时附加一个与膜上其余部分磁化方向相反的偏磁场[见图 17-2(a)]，使原来与偏磁场方向取向相反的畴按偏场方向磁化(或称写入)。原理上，外加偏场不是必不可少的，而是可以由有效场来代替，这一有效场是由写入畴周围区域通过加热区的磁通闭合所造成的。

畴的存在通常用极向克尔效应来断定，即从膜反射回来的低功率激光束的偏振方向

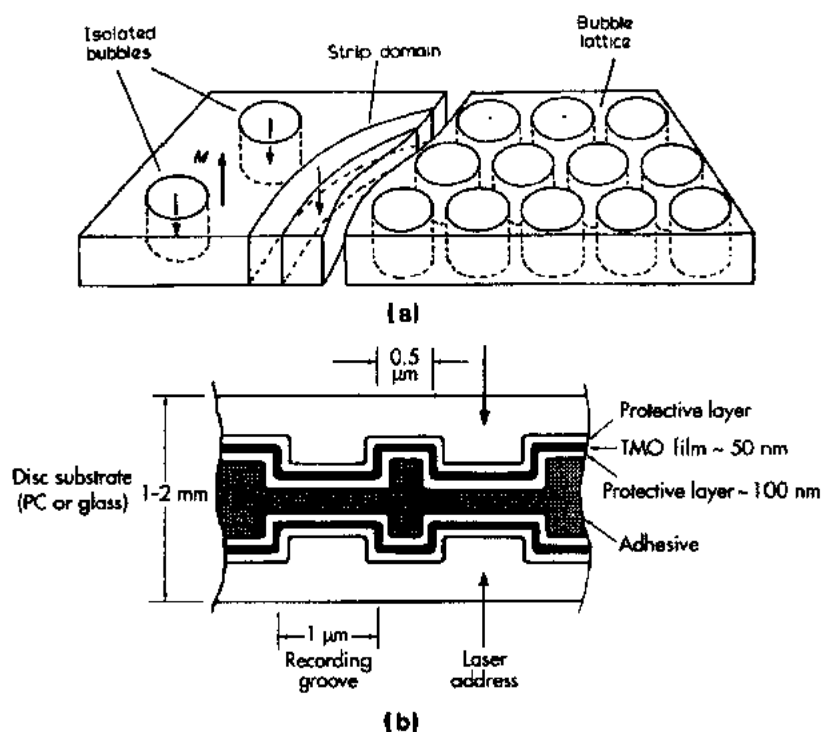


图 17-1　TMO 盘存储原理。(a)在磁光薄膜中理想的圆柱形的或"泡"磁畴;(b)一个典型 TMO 盘的剖面示意图。记录槽对激光头精确寻道提供了必要的帮助,所以圆柱形畴在规定的道中形核

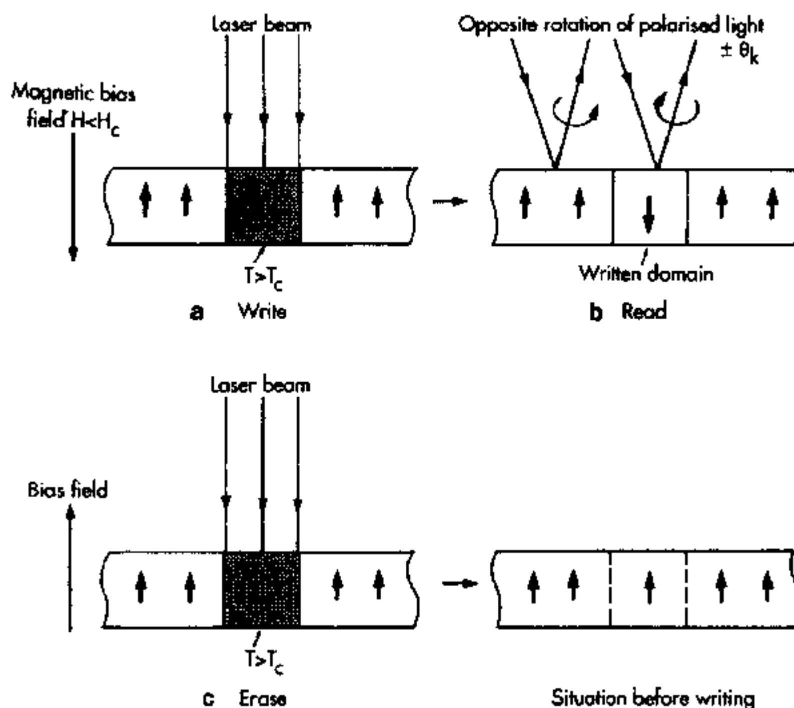


图 17-2　TMO 记录原理。(a)在激光和偏磁场的作用下,写入 一个"位";
(b)写入畴的形成和如何读;(c)在一反向偏场作用下,擦除磁畴

来测定[见图 17-2(b)]。透过的法拉第效应原则上能被用在低光吸收膜的场合。通常，当一线偏振光从磁畴和介质上其他区域被反射时，会各自产生一椭偏分量。椭偏的主轴转向相反、转角相同，这一转角称克尔(Kerr)角。如图 17-2(c)所示，畴(或者说存入的信息)可随机地用和信息写入的逆过程，即加一与之相反的偏场来实现抹除。从原理上来说，采用这样的技术，信息能无限制地抹除和写入，因为不涉及原子运动，仅仅是原子感生磁矩取向的变换。

由于光头和盘的距离在 1mm 或 2mm，在这一点上，上述技术明显优于传统的磁记录。这表明 TMO 盘如软盘那样可以移出驱动器的盒子。这对温切斯特驱动器中的硬磁盘就做不到。然而，TMO 盘也存在一些不足之处，存取时间在目前还长于磁记录，直接重写仍是一个问题。

· p. 572 ·

实现高数据传输率的直接重写是重要的，在原理上有一些可能的方法。一种方法是采用磁场调制，这时，激光束连续加热 TMO 层，调制磁场取向上下变化，用来存入数据(Ohnuki 等，1991)。这一方法的缺点是激光功率有一上限，否则在写入畴中会出现不规则性(Takahashi 等，1990)。同时，这一方法也不太方便，因为磁头必须非常接近介质，不能通过基片来操作，以致于如图 17-1(b)所示的双面盘的信息记录是不可能的。为克服这些问题，调制激光的技术得到了发展(Saito 等，1987)。在此场合，采用交换耦合的 RETM 双层膜，其中一层是存储层，另一层为写层。然而，这样的系统也遇到一些困难，因为它要求偏置磁体和大功率的磁场来实现起始写入，这样造成了驱动器大而复杂。一个被建议的方法可以避免起始写入和目前驱动器设计中所采用的有关的调制，然而它需要采用更复杂的的四层介质的复式结构，包括存储、写、转换和起始磁化层(Fukami 等，1990)。为了继续发展 TMO 记录的优势，最佳直接重写技术的成功实现是必需的。

· p. 573 ·

TMO 记录的主要应用场合要求它具有大的存储容量，如在 CAD/CAM 的档案库存储和备用设备中使用。这些场合需要大容量、可拆换和适度的存取时间的性能。例如在中心库中的图像存储和档案文件，要求尽可能大的容量。文档、图像处理和绘图需要稍快的存储时间和可拆换的 100Mbytes 的盘，这对个人用计算机而言也一样。对 TMO 记录的前景有很多设想，同时技术人员也经常把它和磁存储作比较。为获得技术上的发展，其要求之一是介质具有高密度存储的性能和用短波长固体激光器来工作。高分辨光检出技术的实现前提要求薄膜有稳定的结构，它能维持非常小的磁畴——写入位，在短波长的蓝光具有大的磁光转角。在目前的检测技术中，被写入位的尺度正比例于波长，这是受光衍射性能的限制，因此要增加存储密度就必须采用短波长的激光。

其他的技术，例如磁光相分辨，也可用作检测技术，然而对非常密集的小区域内磁化行为变化的检出，由于光学衍射，也会受到限制。目前，采用近场光学技术和光纤探测来进行写和读可避免这样的限制。它们能增加存储密度(大于 5×10^9bits/cm^2)，近场扫描光学显微镜的演示实验表明写出的写入畴的尺度小于 100nm(Betzig 等，1992)。采用所谓磁感生超细分辨来进行写可以提高读出密度，它约为光学衍射极限读密度的 3 倍(Aratani 等，1991)。预测下一世纪前，在单面 1 英寸盘上达到 2GBytes(千兆字节)商用目标是完全有可能的(Tsunoda，1991)。磁光技术的数据率和存取时间也会与磁存储技术同步发展，但

恐怕不会优于磁存储。然而，具有高密度和可拆换性，是磁光盘驱动器具有吸引力的主要因素。

17.2.2 早期发展

采用热效应实现磁记录是 Mayer 提出的先驱性的工作。第一个例子是"居里点写入"，即在磁饱和的 MnBi 膜的表面加热一个头发丝那样细小的区域(Mayer，1958a)，这是在真空室内用电子束直接聚集到膜面上来实现的(Mayer，1958b)。这样的技术对高密度的大容量的存储是不合适的，而采用快速移动的光束的建议是今天 TMO 记录的基本原理(Chang 等，1965)。用一聚集光束加热钆铁石榴石小单晶可使其磁化反转，加热温度的范围落在其补偿温度以上，此时钆铁石榴石的矫顽力很低。在这一首次"补偿点写入"的实验中，信息密度受带有基片的石榴石晶体面密度[1]的限制。

• p. 574 •

连续平整的膜作为记录介质在光束寻址系统中显然更为适用。70 年代技术人员的注意力集中在 MnBi(Dekker，1976；Egashira 和 Yamada，1974)和三元 MnAlGe(Sherwood 等，1971)以及 MnGaGe 膜(Street 等，1973)。MnBi 膜作为反射或透射光方式来进行 TMO 记录时所具有大的磁各向异性和磁光效应的优点由于受制备薄膜的困难和 MnBi 具有二相结构而不能得以利用。

TMO 记录能真正实用的第一个材料体系是非晶稀土 过渡族合金(RETM)亚铁磁薄膜。目前在 TMO 盘驱动器中被使用的典型介质是 TbFeCo 和 GdTbFe 三元合金。它们是从 GdCo 和 GdFe 膜中引伸出来的，二者具有很强的单轴垂直各向异性、合适的补偿温度和居里温度及够用的克尔转角(Chaudhari 等，1973)。开始时的注意力集中在它们作为泡畴器件存储的适用性的研究(Mimura 和 Imamura，1976)，到了 70 年代，注意力才转到了作为 TMO 记录的明确的潜在应用上。这是一个很清楚的例子，材料科学研究成果可以在很多器件上得以应用。

17.3 磁光记录材料——对材料的要求

存储技术总是要利用材料的性能来存储信息，因此，TMO 介质必须满足这样的要求。最重要的部分将在下面概括性地加以讨论。一些特殊性将在遇到专门的材料时加以较充分的说明。

• p. 575 •

17.3.1 磁

图 17-1 和 17-3 的磁滞回线说明了薄膜材料作为 TMO 介质对其磁性上的某些要求。在整个膜内，磁化强度 M 必须垂直于膜面，这意味着垂直各向异性能 K_u 足够大以克服静磁学的退磁能 $0.5\mu_0 M^2$，即 $K_u - 0.5\mu_0 M^2 > 0$。通常，K_u 须大于 $3\times10^5 \mathrm{Jm^{-3}}$ 的临界值。为了保证写入畴的稳定性，材料的矫顽力 H_c 在工作温度须不小于 $100\mathrm{kAm^{-1}}$。同时，磁滞回线

---

1) 记录畴的密度。——译者注

必须为矩形，即剩磁应等于饱和磁化强度的数值，$M_r \approx M_s$；磁畴的形核场 H_n 应位于磁滞回线的第二象限。在实际应用的TMO膜中，H_n 应是单值并处在如图17-3(b)所示的回线的陡的拐点处，而不是处于图17-3(a)中圆滑的拐弯处。在写入温度，膜的矫顽力必须要小，同时它的减小幅度必须大到使≤50kAm^{-1}的偏场能工作；对目前所采用的材料和激光功率来说，这意味着实际的写入温度在150－250℃之间。对居里点或补偿温度点的写入，介质的磁化强度在这一温度时必须趋于0；对于"阀场写入"，矫顽力必须随温度升高而急剧下降，这一典型的数值 dH_c/dT 约大于－1kAm^{-1}℃$^{-1}$。

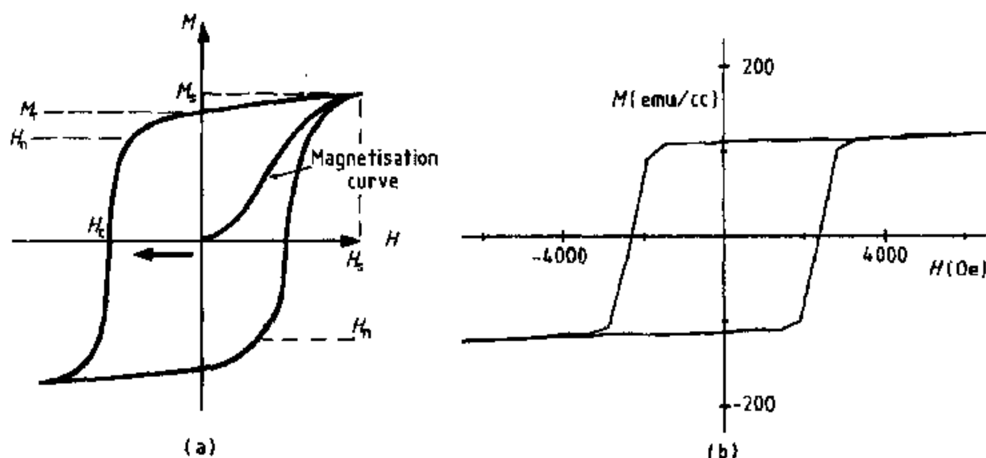


图17-3 (a)磁滞回线示意图。M_s 为饱和磁化强度，M_r 为剩余磁化强度，H_c 为矫顽场或矫顽力，H_s 为饱和场，H_n 为畴形核场。(b)一个50nm厚溅射淀积得的非晶 $Tb_{18}Fe_{74}Co_8$ 膜的垂直磁滞回线，回线是由振动样品磁强计测得的(1emucm^{-3}＝1kAm^{-1}；1Oe＝80Am^{-1})

正如上面所叙，为了保证薄膜介质垂直磁化，不管垂直各向异性源于什么，它的数值必须要大。对于具有显著磁滞的薄膜，须具有矩形磁滞回线、大的畴形核场和在剩磁状态下的单畴结构。如图17-1(a)所示，稳定畴的最小尺寸正比于 $\sigma_W/(M_sH_c)$，其中 σ_W 是磁壁能，理想情况下，这种畴应该是典型的柱状泡畴。上式表明低的畴壁能、高的磁化强度和矫顽力都能使写入畴的尺寸减小。然而，畴壁能比例于 $(AK_u)^{1/2}$，这里 A 是材料的交换常数，小的 A 值意味着弱的交换作用、低的居里温度。为很好地得到小而规则的磁畴，具有强各向异性的薄膜需具有适度的交换常数和大的 M_sH_c 的乘积。

17.3.2 热和光

薄膜介质必须有不寻常的热和光的性能。它必须具有小的热扩散率，一典型值为≤$10^{-5}m^2s^{-1}$，以使生成局域激光热，并使在低的热容量情况下，能足够使温度上升。它必须具有合适的吸收系数，在波长降至400nm时还要大于10^6m^{-1}使写入信息的检出尽可能的容易；信噪比在检出时尽可能的大；系统的磁光优值 $\theta R^{1/2}$ 也尽可能的大。上述的 R 和 θ 是TMO盘的有效反射率和克尔转角。尽管工艺上可以设法得到盘的光学增强(Mansuripur等，1982)，但对薄膜材料，要求其自身的克尔转角和反射率尽可能的大。在透射模式中，不言而喻，大的法拉第转角是有好处的。

• p. 576 •

17.3.3 微结构

一个大极向克尔转角(典型值约大于 0.2°)对读出存在 TMO 薄膜上的信息是有利的。然而,在读过程中产生的噪声可能超过任何大克尔转角和磁光优值所带来的好处。在载噪比(CNR)的测量中,噪声的一个基本来源来自于介质本身。理想的情形下,薄膜的微结构在小于约 10nm 尺度时应该是均匀的,以避免来自晶粒间界和其他微结构的缺陷所引起的反射和散射。这意味着使用的薄膜必须是非晶或单晶体。对于多晶材料,克尔转角特别大或者晶粒尺寸很小才能被接受。我们将会看到,在多层膜中,上述第二个条件能满足,因为多层膜的结构只含有很薄的约 1nm 的磁性层。显然,不完美的生长所导致的在非晶膜中出现的一些微结构上的特征(如粗大的柱状结构)必须避免。目前,TMO 介质是非晶态,除氧化物或许有希望外,单晶材料很难看到其有应用前景。

17.3.4 稳定性

任何信息存储材料必须具有长时间的和有效的使用寿命。为保证录入信息的可靠性和允许重写,TMO 存储膜的磁性、磁光性能、化学组成和结构状态必须不随时间、盘的内部和外部环境和许多次写擦周期数而变化。这意味着长期的热和化学稳定性及材料对盘制作过程的适从性。如图 17-1(b)所示的盘的设计能使盘免受环境的影响,然而记录介质与其余因素,如盘结构中的其他层和盘基材料的相互反应是可能的。因此作为应用的 TMO 介质的稳定性的研究是表征材料性能的一个重要方面。

17.3.5 基片

虽然这一章讲的是 TMO 记录材料,但说一下对基片材料的一些要求也是需要的。基片必须具有以下性能:(a)在驱动器中尺寸要不变;(b)好的表面光洁度;(c)被淀积在基片上的光学和磁光层能很好附着;(d)蒸发过程中多层堆积的适从性;(e)隔绝环境对多层堆积结构的影响;(f)低的光吸收和双折射;(g)易形成表面沟槽以控制光头的寻址。

喷注压模塑料,如 polycarbonate,是最通常的基底材料。其他的聚合物树脂如 polyolefins 具有小的吸湿性和渗透性并能改善光学性能(Togami,1989)。玻璃具有更好的机械和光学性能,但成本要增加(Barnes,1991)。

磁光、电介质和反射层的有序淀积并使它们在盘基片上呈分层结构对材料得以应用是重要的。具体地说,高的基片温度是不可取的,任何材料依靠高温才得以有它的磁和磁光性能,例如通过晶化或晶粒生长的手段,是不可取的。

• p. 577 •

17.4 材料制备——薄膜技术

磁光薄膜可以采用溅射淀积和真空蒸发来制备。其中溅射法在研究工作中最广泛地被利用,同时它也被用来制作商用 TMO 盘。这是因为这一方法不仅能用来淀积单一成分材料,并且也能淀积合金和化合物,并有好的成分重复性。合金膜可以用共蒸发来制备,这

时需用二个或多个单一材料的蒸发源，或者采用合金蒸发源。一般来说，淀积膜的成分与合金源的成分密切相关。层状结构膜很方便地采用多个靶源依次淀积。当制备由多达四种不同组元叠合而成的磁光膜，或是磁性多层膜时（见 17.7 节），这种功能显得尤其重要。薄膜厚度、淀积速率和其他工艺参数，如溅射气压、基底温度和偏压，在目前采用的设备中能很好地被监控且在一很宽的可调节范围内。

真空蒸发是一种具有重复性并能大面积制膜的有效的方法，但在工艺上需要严格地控制。同时，蒸发过程与被淀积材料的熔点、蒸气压有关，因此用单靶源淀积合金膜会受到限制。一些商用磁记录介质，例如金属蒸发带（MET）常用蒸发法来制造，然而对 CoNi MET 的淀积，它们各自的组元具有非常相近的熔点和蒸气压。

激光烧蚀淀积是受到注意的另一种方法，但它仍然处在研究阶段。虽然这一薄膜淀积方法具有某些潜在的优势，例如在淀积速率方面，然而，它能不能使淀积在整个盘片上的膜具有微结构和成分上的均匀性仍不清楚。但是，这种方法对淀积氧化物超导体是非常成功的，它也应适用于磁性氧化物的淀积。磁光记录膜在成分和微结构方面都要求有严格的均匀性，这对这种淀积方法也是一种挑战。如在 17.6.1 节将说明的，磁性氧化物的另一制备方法也可以通过热解作用来实现。

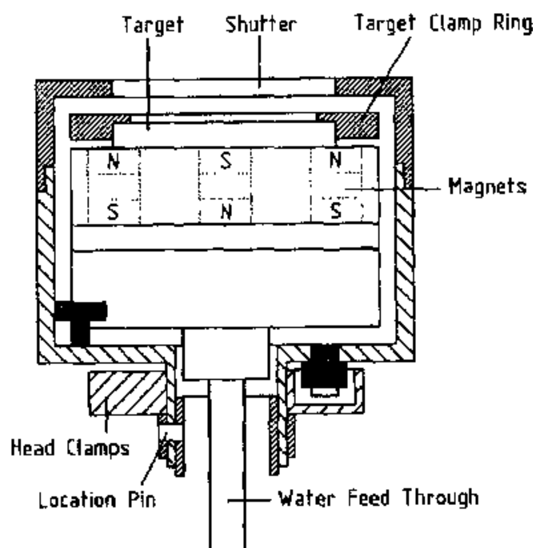


图 17-4　磁控溅射源的截面图。磁体在靶表面产生一磁场，它使等离子体中的电离量增加，并使二次电子离开正在生长的薄膜

在溅射淀积中，其基本的反应过程是这样的，低气压（10^{-3}—10^{-2}mbar）气体放电中所产生的带有正电性的惰性气体离子，通常是氩离子，轰击负电性的靶，使原子从靶上发射；被溅射的原子通过惰性气体的等离子区到达基片上，通常，基片可以是接地的零电位或偏置一直流或交变的电位。如图 17-4 所示那样，为了提高溅射的效率，实际应用中往往采用射频二极（r. f. diode）溅射的结构或是磁控溅射的构置方式。在磁控溅射中，磁场是由磁体通过靶表面而产生的。磁场的作用是将带电的电子限制在靶的上方并进一步电离惰性气体原子以提高溅射率。若磁控转换成三极形式，即此时能由灯丝和阳极的配置中产生一附加的电子束去电离惰性气体，那么，溅射率甚至还能提高并获得较大的淀积率。

• p. 578 •

被采用的溅射技术和淀积条件会影响生成膜的微结构和物理性能，例如磁各向异性。在某些场合，不可忽视等离子区中电子轰击所带来的基片温度的增加，同时，基片的负压偏置也会造成离子对生长膜的轰击。直流磁控溅射能在低于 5×10^{-3}mbar 氩气压时保持一稳定的等离子区，而二极和增强了的磁控以及三极溅射则需要高于 10^{-2}mbar 的气压。上述不同的方法会带来淀积膜的微结构的差异（Thornton，1974），离子轰击会导致气体进入淀积膜中。下面讨论每一种类型的材料时，将会叙述制备条件对 TMO 记录膜的微结构和性能的影响。

17.5 稀土-过渡金属(RETM)合金膜

17.5.1 一般的磁和磁光性能

作为TMO记录应用的非晶RETM合金膜的一些性能要求示于图17-5中。图中给出了一典型合金的总的磁化强度M_{TOT}和矫顽力随温度变化关系。这些曲线代表重稀土钆、铽或镝和钴或铁合金的行为。作为一亚铁磁合金非晶体，$M_{TOT}=M_{TM}-M_{RE}$是两个亚格子的磁化强度值之差，这里亚格子也可称为非晶材料中的“亚网络”。两个亚网络磁矩的相对取向是不同的，温度低于补偿温度时，稀土磁矩高于过渡金属的磁矩，因此可以说，此时，系统以稀土为主；当温度高于补偿温度时，情形相反，此时的系统以过渡金属为主。虽然这些材料是非晶并具有类似于随机的原子排列(Grundy，1980)，但局域磁矩仍是反铁磁性耦合。然而实际上，薄膜磁矩在补偿温度时不会完全抵消，原因来自于它的无序结构。在补偿温度时，系统的净磁化强度接近于零，畴壁矫顽力会急剧上升，因此，后者在补偿温度和近于居里温度时的变化和温度密切相关。

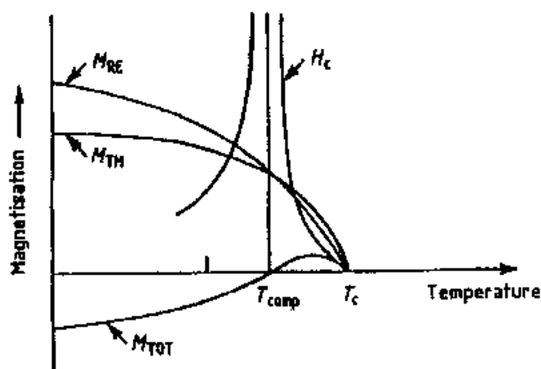


图17-5 一典型RETM合金膜的磁化强度和矫顽力与温度的关系。M_{TOT}是RE和TM二次格子磁化强度之差。在补偿温度T_{comp}，M_{TOT}趋于零或极小，但此时矫顽力很大。在居里温度T_c时，M_{TOT}和H_c都为零

• p. 579 •

两亚格子磁化强度抵消情形取决于成分和温度。对于TMO应用，材料在室温附近有大的矫顽力是保证所存入信息的可靠性的重要条件。所以，对所有合金系统来说，一个重要的成分是室温补偿成分(RTCC)。图17-6给出了TbFe系统的情形，我们从图中看到，在成分约为$Tb_{23}Fe_{77}$的室温补偿成分时，其M_{TOT}趋于最小，H_c处在极大值。若这样的合金被用来作为TMO记录介质，Tb含量应小于23at%，在18at%-20at%为佳，此时T_{comp}在室温以下。室温时的矫顽力在200kA·m^{-1}左右。然而，在实际应用中，通常使T_{comp}在室温以上，以避免随着温度增加矫顽力连续下降，以及保护写入畴免受退磁效应的影响(Shieh和Kryder，1978)。

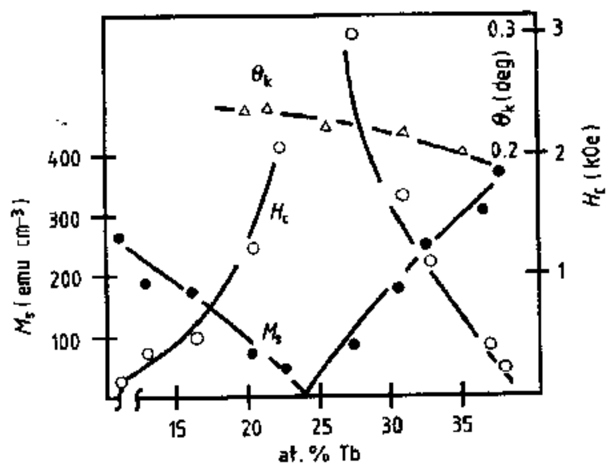


图17-6 一些TbFe膜的M_s、H_c和θ_k和成分的关系，它给出了室温为补偿温度的成分(Wright等，1987)。θ_k与M_{TM}有关并单调地随着成分而变化，这一变化成分通过RTCC点

许多研究报道了成分和制备对RETM膜性能的影响，尤其有意义的是一些主要的参数T_{comp}，T_c，K_u，H_c和θ_k在实验上对成分的依从性。这些参数可通过变化RE和TM的材料种类和它们的成分比而在较宽的范围内得以调节。一般而言，改变RE和TM材料的相对比例就能使T_{comp}发生变化。增加RE的含量将提高补偿温度并且变化率也会相应地提高，其量级为30℃at.%$^{-1}$。钆铽钴系统的情形表示在图17-7中(Kryder等，1987)，图中Gd和Tb的相对组分是不变的。

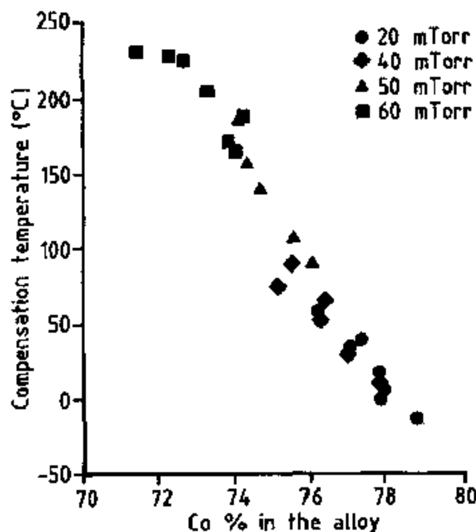


图17-7 在GdTbCo合金膜系列中钴含量与补偿温度间的关系。合金膜是在不同氩气压下溅射淀积得的(Kryder等，1987)

在三元系中，铁和钴的相对组分变化会引起居里温度灵敏地变更，高钴量的合金具有高的居里点。具有室温为补偿点的$Tb_{23}Fe_{77}$，其居里温度约为150℃，而三元合金$Tb_{20}Fe_{72}Co_8$是195℃。若保持铽的含量不变，增加钴对其他过渡金属的成分比率并超过50%，那么居里温度可超过400℃。

• p. 580 •

垂直各向异性取决于成分，同时，在下面章节中会看到，与其他参数相比，它与制备条件和微结构更为密切相关。垂直各向异性虽然受膜中过渡金属含量的影响，但稀土元素的含量对它的影响更大，而且铽的影响要大于钆(Kryder，1989)。

RETM膜的垂直各向异性可能来源于不同的机制，包括原子各向异性、单离子各向异性、应力感生各向异性和形状各向异性。其中，单离子各向异性似乎是最有可能的。在含有如铽和镝重稀土的合金中，因它们有强的L-S耦合，单离子各向异性对它们的合金来说是重要的。在这种情形下，铽是非S态离子，它可以对单离子各向异性有贡献，钆因$L=0$，则没有贡献。在单离子各向异性的一种处理中(Suzuki等，1984)，假定原子各向异性的分布出现在膜平面内最近邻的原子配位中。稀土4f电子和周围离子间静电相互作用导致了垂直各向异性。在$(Gd_{0.75}RE_{0.25})_{19}Co_{81}$系列膜中，当RE为铽和铽被元素周期表上少量的重稀土元素从铽到铥代换后，它们的各向异性测量值和单离子各向异性模型可以很好地符合。

各向异性"对有序"和与其有关的偶极相互作用也被考虑为非晶RETM膜各向异性的来源(van Dover等，1985)。仅小于2%原子对的择优有序度，理论上就能预期产生所观察到的各向异性值，这些原子对包括RE-RE，RE-TM或TM-TM对。曾试图采用衍射和局域分布函数分析法来检出这种原子对分布的择优有序度(Mizoguchi和Cargill，1979)。加热钆钴膜后所导致的从平面各向异性到垂直各向异性的演变可以解释为RE RE对的增加(Maksymowicz等，1983)。在解释铽铁合金中所观察到的大的各向异性时，"对有序"是其惟一合理的来源。

很多人(例如，Yoshino等，1984)曾研究了应力感生各向异性的可能性。一般来说，淀积膜处于应力态，应力的正负取决于淀积方法和条件。应力各向异性所产生的K_u可用

$3\lambda_s\sigma\cos^2\phi$ 来表示，其中 σ 是膜中应力，λ_s 是材料饱和磁致伸缩系数，ϕ 是磁化强度矢量和应力间的夹角。在受压应力的情况下，正的磁伸缩常数有利于垂直磁化的产生；而负的磁伸缩常数产生垂直磁化则要求张应力。检测应力感生各向异性的方法，是测量膜从基片上移走前后的各向异性。应力与溅射淀积过程的氩气压密切相关，并且发现，钆铁和铽铁膜溅射淀积时的应力随氩压增加从压应力转变成张应力(Takagi 等，1979)。由这一个和其他的一些研究中可得出这样的结论，高至 40%的各向异性部分可以由基片所引起。

• p. 581 •

RETM 膜中另一垂直各向异性的来源与微结构上的形状特征相关(Bernstein，1982)，这意味着在微结构上要求具有各向异性，例如淀积时由自阴影效应或由择优侵蚀所引起的被低密度物质隔离的柱状结构的排列所导致的微结构各向异性。然而，这一各向异性模型不能解释各向异性通过补偿温度时的连续平滑的变化，它也不能解释在稠密的、微结构上缺少特征的膜中各向异性却能达到极大值。

矫顽力也与膜中稀土组元所占比例和稀土自身特性有关。再一次强调一下，铽是使膜得到最大参数的有效元素。图 17-8 给出了在 $(Gd,Tb)_{20}Co_{80}$合金系列膜中，矫顽力 H_c 如何随铽的含量而变化(Kryder 等，1987)。H_c 在补偿温度附近的明显变化也在这图中给出。

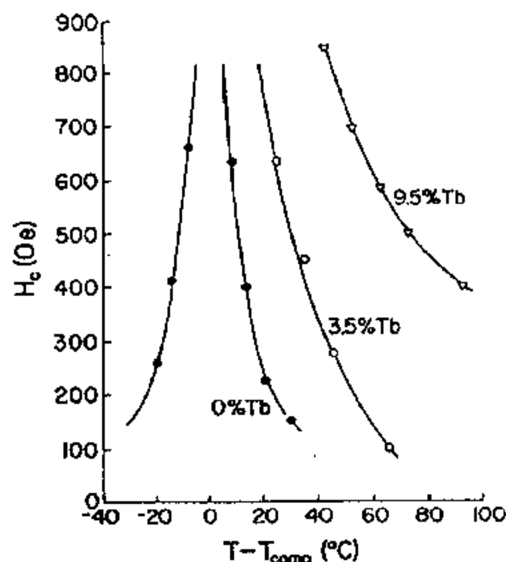


图 17-8 不同 Tb 含量的 GdTbCo 合金膜的矫顽力的温度行为。钴的含量大致在80%(Kryder 等，1987)

在这些材料中，克尔转角与合金中的过渡金属份额密切相关，而且与三元和四元合金膜中的铁和钴的相对比例有关。这一依从性似乎遵从磁矩随成分的变化，正如铁钴合金的磁性由 Slater-Pauling 曲线所规定的那样，同时，如图 17-6 所示，在 RETM 膜中，θ_k 随着温度升至居里温度时一直单调下降，没有留下补偿温度对其影响的痕迹。然而，合金中的稀土组分也间接地影响 θ_k，这是其通过与过渡金属磁矩的交换作用来实现的。当重稀土原子的原子序数增加时，两次格子间的反铁磁耦合变弱，居里点和克尔角都随之下降(Hairston 和 Kryder，1989)。添加钕，能使 θ_k 增加(Reim 等，1987)。

如 17.2.1 节中说的那样，当读出被存储在磁光介质中的信息时，反射的偏振光一般是椭圆偏振。这样的椭圆偏振自然也可通过光路上独到的设计或者相补偿的方法来避免或校正。对任何磁光膜或具有潜在应用的 TMO 介质，它们应具有尽可能完美的磁光特性，对从 TMO 叠层介质上的信息回放而言，更应具有光和磁光的最佳组合条件。

RETM 膜中出现的垂直膜面各向异性 K_u 和克尔转角 θ_k 一样与溅射淀积条件有关。其他可能被影响的性能是光反射率、稳定性和耐蚀力。在淀积参数中，对性能影响最大的参数要算溅射气压、靶偏压和基片温度。它们也通过对生长膜表面原子活动性的控制和溅射气体在膜中夹杂而影响膜的微结构(见下述)。通常的看法是，稠密的、微观结构上没有

特征的淀积膜能具有上述最佳性能。如上所讨论那样，非晶 RETM 膜中垂直各向异性来源的模型之一是基于膜中柱状结构的特征，然而它并不是惟一的来源，柱状结构也确实会对耐蚀力带来一些不利之处。

· p. 582 ·

17.5.2 结构和微结构

RETM 膜淀积在低于 200℃温度的基片上，其稀土的含量在 20—85at.%之间时，它们呈现非晶结构。自 Chaudhari 等人(1973)的早期工作后，膜中原子排列始终是一个有兴趣的研究课题。原子排列曾用 X 光、中子和电子衍射和 EXAFS 技术来研究过。衍射图显示了一个衍射强度上强而宽分布的特征环或者是二个很难分开的衍射环，继而是一个强度很弱的次级衍射环。一个或二个主衍射环的出现与合金的种类有关，如钆钴和铽铁分别有一个和二个衍射环(Grundy，1980；Biesterbos 等，1979)；或者与混合微晶-非晶相存在有关(Tsukuhara，1985)，或者与制备条件有关(Kryder，1989)。示于图 17-9 中的电子衍射图是从不同淀积条件下制备的膜上得到的。确实的情况是这样的，在低氩气压下的铽铁溅射膜含有一个主环，而在控制氧氛时蒸发的膜显示两个弥散环。在高氧氛或者膜被晶化形成 α 铁、氧化物或者 RE_xTM_y 化合物时，这些弥散的环逐渐被一锐衍射环所代替。径向分布函数表明不同原子间的相关长度在不同材料系统中大致是相同的。表 17-1 列出了由不同衍射技术所得到的各种二元合金中 RE-RE，RE-TM，TM-TM 间的相关长度(Grundy，1980)。

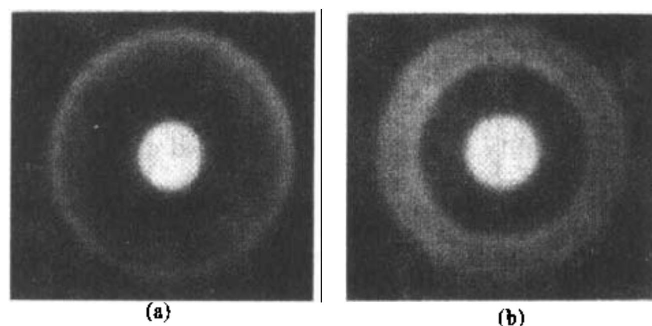


图 17-9 透射电子衍射图：(a)在 3×10^{-3}mbar(0.3Pa)氩压中溅射淀积得的 $Tb_{25}Fe_{75}$膜；(b)在 10^{-4}Pa 氧分压中蒸发得的 $Tb_{23}Fe_{77}$膜

表 17-1 三个不同非晶合金膜中，RE 和 TM 原子间相关长度(这些值是由中子和电子衍射所得的)

	TM-TM(nm)	RE-TM(nm)	RE RE(nm)
$Tb_{23}Fe_{67}$(neutron)	0.26	0.29	0.35
$Ho_{30}Co_{70}$(electron)	0.251	0.298	0.352
$Gd_{20}Co_{80}$(electron)	0.250	0.300	0.355

· p. 583 ·

这些材料通常的结构模型大体上是有小的变化调整的硬球密积模型。如图 17-10 所示，模型和实验上得到的分布函数很好地符合(Cargill，1983)。用微晶结构来适从衍射结

果的努力往往不太成功(Nandra 和 Grundy，1977)，然而衍射方法给出的仅是平均结构的信息，所以，为要得到精确的信息，需要用高分辨电镜来研究 RETM 膜。然而，对高分辨图像，存在如何解释相衬度的困难以及没有明确的证据说明微晶有序是否存在。

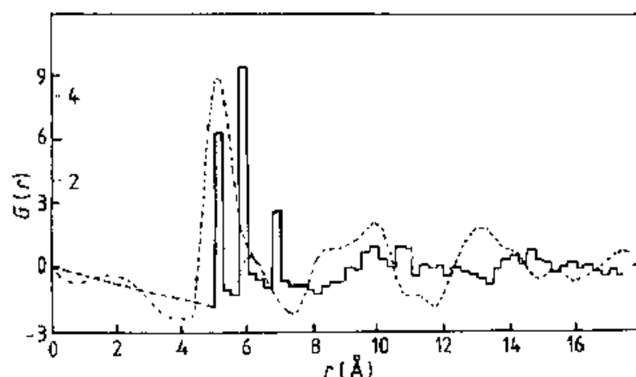


图 17-10　实验得到的非晶 $Gd_{18}Co_{82}$膜(虚线为 Nandra 和 Grundy，1977)的约化径向分布函数与计算机算得的 DRPHS 矩形图(Cargill，1983)的比较。计算矩形图时，采用 0.36 和 0.25nm 的球，比率为 18：82

从电镜研究中获得的确凿证据是非晶 RETM 膜含有微结构细节，例如柱状生长和大约 5—10nm 尺度的空穴。如上所述，它们与淀积条件相关，图 17-11(Biesterbos 等，1979)给出了蒸发淀积的 $Tb_{23}Fe_{77}$膜的各向异性来自于约为 7nm 尺度的柱状特征的微结构。柱状的尺度和其四周围绕的低密度网络从形貌上可见到，同时从低角衍射图案上也能找到证据。低氩气压($\leq 5\times 10^{-3}$mbar)溅射所得的淀积膜显示稠密的不显著的特征，而在较高的溅射气压下则显示柱状微结构。在较高气压下溅射过程的热能化，即用重的溅射气体和减小对生长膜的轰击，会导致被淀积原子的表面较低的活动性并造成较粗糙的微结构。

· p. 584 ·

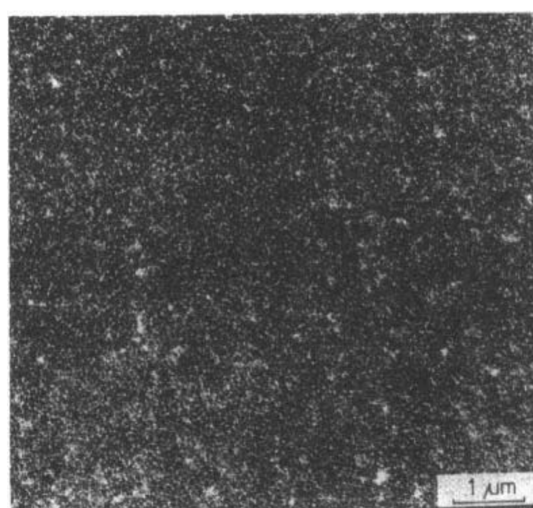


图 17-11　非晶 $Tb_{23}Fe_{77}$膜透射电镜显微照片。样品是在氧分压 $p_{O_2}\approx 10^{-4}$Pa 时真空淀积的，照片显示了 70nm 左右柱状结构被低密度网络所包围的平面视图(Biesterbos 等，1979)

17.5.3　稳定性

作为高密度磁光记录介质的成功应用，必须在介质内具有均匀的物理和化学特性且在使用中这些性能要经得起时间考验。这些性能自然和结构、微结构、成分均匀性密切相关，同时也取决于环境对它的影响。膜的起始均匀性可由恰当的淀积过程来控制，同时也可用诸如成分分析和矫顽力微区扫描(Wright 等，1992)这样的方法进行局域性能测量来核对。RETM 合金，尤其当它形成薄膜时，非常容易与氧或存在于水汽和氧化物，如 SiO_2

中的氧起作用。这样的作用会导致氧化物生成和元素的分离。采用保护涂层或在膜中添加保护元素可以提高稳定性。

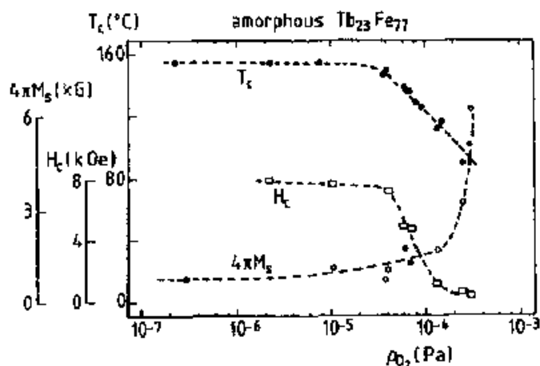


图 17-12 蒸发 $Tb_{23}Fe_{77}$膜的 T_c、M_s 和 H_c 随氧分压 p_{O_2}的变化(Biesterbos 等,1979)[kA · m^{-1}≡G/(4π)]

对采用控制氧分压蒸发得到的铽铁膜早期研究表明,淀积时的 p_{O_2}大于约 10^{-5}Pa 时,铽铁膜的磁化强度、矫顽力、居里点和补偿温度有明显的变化(Biesterbos 等,1979)。磁畴结构的观察也表明,在高 p_{O_2}时,垂直各向异性也会消失。图 17-12 给出了这部分的结果。当氧分压 p_{O_2}增加时,居里温度和矫顽力明显下降,而磁化强度则增加。上述结果可解释为由薄膜成分变化而引起,即由于铽的氧化导致非晶基体中铁相对于铽的比例增加和在微观上富铁有序区的出现,电镜和电子衍射的研究支持上面的这种解释。

在溅射淀积 RETM 膜的腐蚀和加速老化试验方面也已得到了一些有关的结果。图 17-13(a)(Grundy 等,1987)给出了淀积在玻璃基底上 50nm 厚的铽铁合金膜,在不同温度和不同的相对湿度老化时,其约化磁化强度随老化时间变化的曲线。随后,也进行了对其他磁性,例如矫顽力的老化试验(Wright 等,1987)。这一点很清楚,即没有保护的膜在干燥空气和中等相对湿度退火时,其磁化强度要增加。然而,膜表面涂上铝或氮化铝后,在 100℃的干燥空气和 60℃、相对湿度为 60%的气氛中老化样品至数千小时,样品的磁化强度也不会变化。图 17-13(b)给出了光透过比的测量结果,图中对保护涂层的有效性也作了注释。除了相对湿度在 80%样品的性能在数小时内很快恶化外,保护膜一般来说是有效的。光透过比的迅速增加与缺陷腐蚀中心的生长有关。图 17-13(c)给出了涂有氮化铝保护层的铽铁钴膜老化时出现这种缺陷中心的光学显微图。很清楚,在这种情形下,涂层不能保护 RETM 膜免受较高湿度的老化效应。这些缺陷同时在膜中和膜的边缘形核。膜中的这些缺陷似乎在针孔的地方形核,长大成为腐蚀区,然后膜的颜色发生变化。许多其他的研究者(Funkenbusch 等,1991)指出,在高湿度情形下,性能会严重退化。

• p. 585 •

• p. 586 •

深度剖面分析能用来研究腐蚀过程和化学生成物,图 17-14 给出了一个例子,表明没有保护的 $Tb_{26}Fe_{74}$膜在 200℃空气中老化数百小时后的成分截面。铽氧化物和富铁区在膜中的存在是显而易见的(van Dover 等,1986)。这一过程也可由膜磁化强度的增加和垂直各向异性的丧失来表征。

老化时这些性能的变化可借助于由 Johnson-Mehl-Avrami 方程所规定的固体输运动力学来分析(Grundy 等,1987)。Avrami 指数的计算表明,这样的过程是一个由扩散控制的传输过程,此时,激活传输位的数目是固定的。一维和二维生长应该是有利的。在外涂层或磁光膜中所存在的针孔被认为是在膜平面中以二维形态存在并生长,正是这些针孔导致了大尺度的严重的腐蚀区。在腐蚀缺陷生长过程中可能的电化学活性可借助于氧化物形成的隙腐蚀的理论来描述(Funkenbusch 等,1991),氧化物的出现能延缓腐蚀中心处

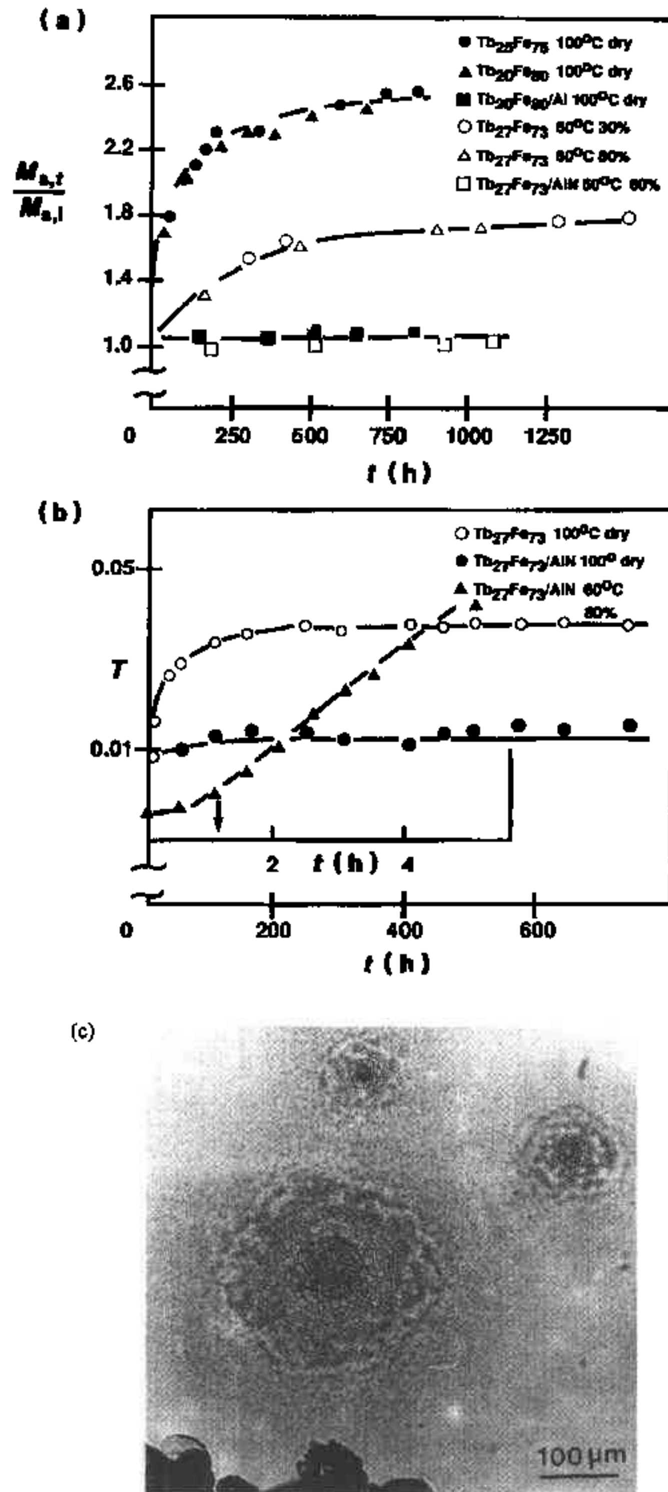


图 17-13　几个铽铁膜在不同的温度和相对湿度(RHs)下老化时一些参数的变化：(a)约化饱和磁化强度。(b)光透过比 T。一些膜带有 50nm 厚铝或氮化铝的保护涂层。(c)带有氮化铝保护层的铽铁钴样品在 60℃，80%RH 老化时，样品上的缺陷生长

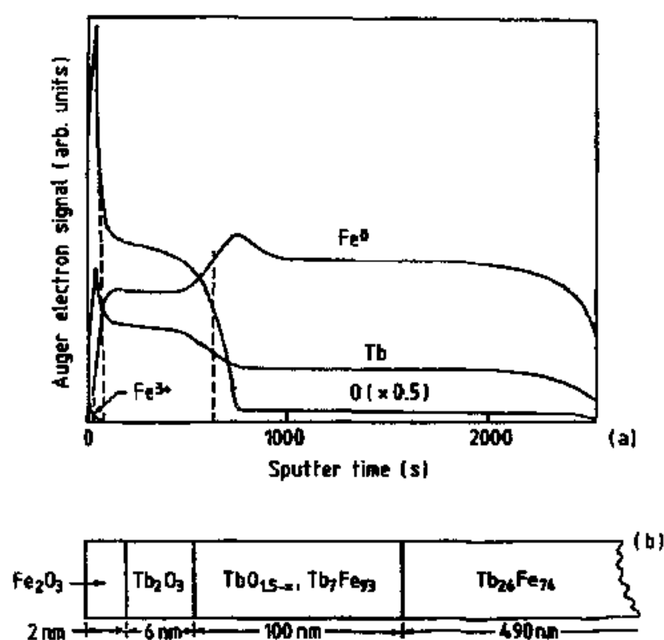


图 17-14 (a)从被氧化了的 $Tb_{26}Fe_{74}$膜上得到的俄歇电信号剖面；
(b)推断的厚度的图示和膜中分层的成分(van Dover 等,1986)

的局域的电解过程。用某些杂质(例如氮)可以打断氧化物层。然而,掺进 1%或 2%很低浓度的一些添加物,如钽、铬和铂,这些氧化层迅速硬化,抑制了腐蚀(Tokushima 等,1989)。

• p. 587 •

不稳定性、针孔和腐蚀中心能被检测,在商用的 TMO 盘中,它们是通过读出存入信息时的载噪比(CNR)、误码率(BER)的测量来表征的。然而,CNR 是从整个盘上测得的平均信号,因此,它不能灵敏地反映针孔和电解微区这样尺度上的 BER 的度量。目前的 TMO 盘的错误率低至 10^{-5},这是在温度为 60℃,相对湿度为 85%时,经 4000 小时加速老化所得的结果。对优化的 RETM 膜的计算表明,在通常的环境下,它的寿命预期超过 10 年(Okazaki 等,1989)。

商业上 TMO 盘最常用的 RETM 合金系统是 TbFeCo,GdTbFe 是另一种被采用的材料。表 17-2 列出了这两个系统的典型成分和在室温时一些重要参数的数值,作为比较,表中也列出了二元合金的参数。Hartmann 等(1991)对商用 RETM 为基的 TMO 盘的发展和产品制作作了非常好的叙述。

表 17-2 RETM 合金膜的一些重要的磁和磁光参数(这些膜为二个二元合金和商用材料)

	M_s(kA · m^{-1})	H_c(kA · m^{-1})	T_{comp}(℃)	T_c(℃)	θ_k(deg.)
$Tb_{20}Fe_{72}Co_8$	95	280	50	195	0.4
$Gd_{24}Tb_1Fe_{75}$	25	290	65	230	0.45
$Tb_{20}Fe_{80}$	80	150	25	150	0.25
$Gd_{24}Fe_{76}$	60	40	27	210	0.30

17.6 磁性氧化物

RETM 合金膜的重要性能之一是它们是非晶态，不需要微结构的均匀性。因此，在回放时，它们产生小而有限的介质噪声。同时，正如上面所讨论的那样，产品若不作适当的保护，合金膜在结构上和化学性能上很易受影响，它们的磁光转角在短波长也不大。为满足所有要求，理想的其余材料是有化学上的稳定性，以及不易起反应的单晶或非晶氧化物。可能的候选材料是铁磁磁性的六角铁氧体、立方钴铁氧体和亚铁磁磁性的石榴石。它们在短波长时有较大的磁光转角。采用物理气相淀积，如溅射、离子镀和热解法可以制备具有垂直磁化和矫顽力的这些材料的多晶薄膜。激光烧蚀技术能成功地淀积超导氧化物膜，或许它也可用于上述这些材料的制备。

17.6.1 制备

初期的磁性氧化物薄膜由溅射(Gomi 等，1985；Krumme 等，1987)或高温分解法(Mizuno 和 Gomi，1986)成功地制备而成。这两种方法中，淀积膜是非晶，必须晶化混合成氧化物。在热分解法中，经过对由金属盐所形成的膜层的脱水和热处理后，才得到氧化物膜。溅射过程可能是反应过程或是离子参与过程，从一复合靶或分离靶上溅射金属氧化物到室温的基片上时，它也是非晶的层。溅射能适用于制备复合成分的膜，因此它是优选的技术。典型的热分解或晶化温度是在 400—700℃范围。

• p. 588 •

晶化膜的微结构和均匀性取决于淀积层的质量。如 17.4 节中所讨论的那样，淀积条件对非晶膜的密度和微结构有显著影响。晶核形成和生长过程由退火方法所控制，因此这也相应地影响磁性膜的微结构。磁性，例如矫顽力和 T_{comp}也由晶化条件所控制(Suzuki 等，1990a)。发现快速升温有利于在玻璃基片和 GdGa-石榴石(GGG)，$Gd_3Ga_5O_{12}$片上生长成小的晶粒。小晶粒自然是有利的，因为它可产生高密度的形核位。这种情况可以由下述方法来实现，在淀积石榴石金属多层膜后立即晶化，或者对先期淀积的石榴石底层进行离子轰击。淀积在具有合适底层的基片上可以实现外延生长并且能获得近于液相外延(LPE)生长单晶膜的磁光性能(Krumme 等，1989)。

17.6.2 石榴石和铁氧体

亚铁磁性石榴石的普式为 $RE_3Fe_2Fe_3O_{12}$。它是一个复杂立方排列的结构，稀土离子通常占据十二面体位，其他两个阳离子是八面体和四面体位。离子代换取决于它的尺寸，铁能够被镓或铝和镝来代换，钇、锶或钡能取代稀土位。正如在 17.2.2 节中已说明的那样，钆铁石榴石、GdIG 晶体在早期曾被用来做过磁光记录的实验。对液相外延生长作为泡畴存储器应用的石榴石膜性能的仔细研究表明，元素代换可以在很宽的范围内调节这些材料的磁性。外延泡畴材料，其典型的成分为$(Eu,Y)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$，不仅具有垂直各向异性和垂直磁化，而且具有很低的矫顽力。磁光记录要求材料具有高的矫顽力，当然它与各向异性和良好的光相互作用有关。镝代换后可增加垂直各向异性，铋和铈代换后可导致强的磁-光相互作用(Krumme 等，1989；Kucera 等，1989)。

图 17-15(Hansen 等,1983)解释了典型的溅射制得的铋、镝代换的石榴石膜的磁化强度和温度的依从关系,并清楚地表明,在补偿温度时矫顽力上升。替代元的种类和数量的变化能改变磁化曲线、T_{comp}和 T_c(Hansen 等,1983;Roschmann 和 Hansen,1981)。替代石榴石膜中的磁化强度和温度的关系原则上可由分子场理论进行计算(Hansen 等,1991)。在这一计算中,可以得到由于替代而引起的分子场系数的变化。

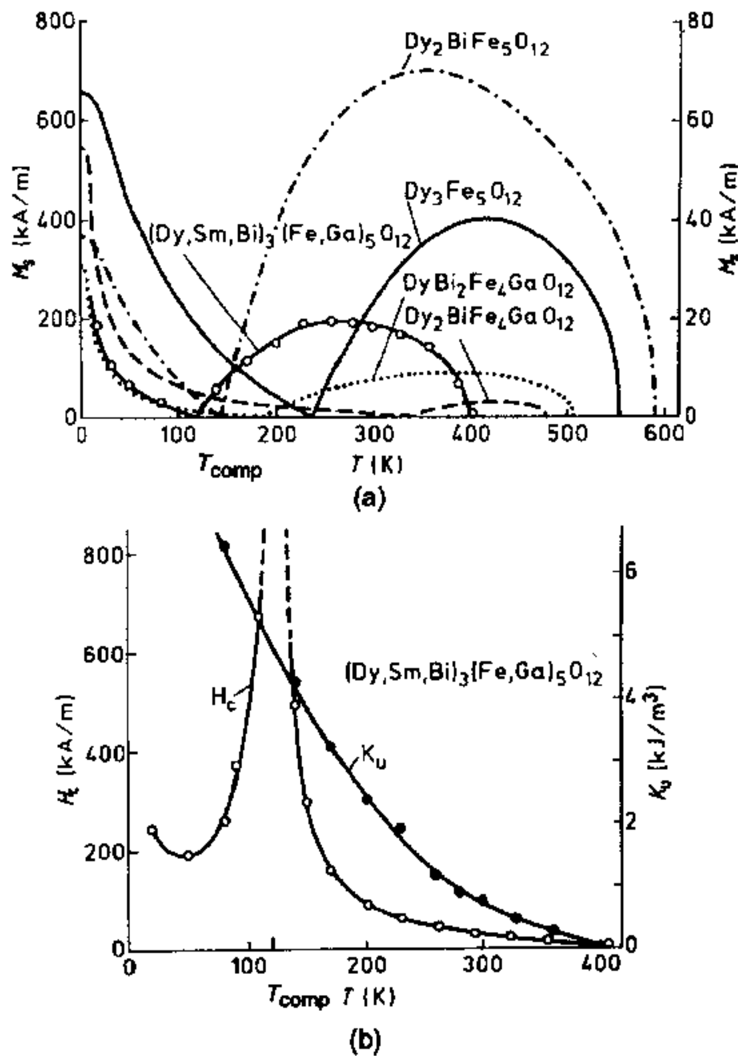


图 17-15 (a)从分子场理论计算得到的$(Dy,SmBi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$石榴石的饱和磁化强度和温度的关系。圆点代表溅射在玻璃上膜的实验值。(b)薄膜的单轴各向异性 K_u 和矫顽力 H_c 和温度关系的实验值(Hansen 等,1983)

• p. 589 •

多晶立方结构膜中的垂直各向异性必定是由微结构上不均匀性的特定方式,如柱状生长所导致的形状各向异性,应力或者某些生长感生有序或不对称性所产生。作为限制性条件,各向异性必须要大于静磁能 $0.5\mu_0M_s^2$,以保证垂直磁化。石榴石膜中,各向异性明显地源于应力,如在 17.5.1 节所讨论的那样,膜和基片间热膨胀的不同所导致的应力与磁致伸缩耦合引起有效的单轴各向异性。这样的各向异性进一步可用下面的式子来表示

(van der Straten 等，1981)：

$$K_u = -3\lambda_s \frac{(\alpha_f - \alpha_s)E\Delta T}{2(1-\mu)}$$

· p. 590 ·

这里 ΔT 是晶化温度和室温之间差值，E 是杨氏模量，μ 是泊松比，α_f 和 α_s 是膜和基片各自的膨胀系数。代入典型的热和力学参数，λ_s 取测量值 -3×10^{-6} 到 -5×10^{-6} 之间后，所估算的 K_u 值与实验值很好地相符。图 17-15 也给出了淀积在玻璃基片上的溅射 DySmBiFeGa石榴石膜的 K_u 和温度的关系(Hansen 等，1983)。虽然 K_u 的实验值不是很大于静磁能，但只要 T_{comp} 接近于室温、矫顽力相当高以及磁化强度相对地低，那么它可以在磁光写入时保证样品仍具有垂直磁化。然而，各向异性的其他来源也是有利的，实验上已证实存在生长感生各向异性(Krumme 等，1988)。这种依赖于生长的各向异性确实在液相外延生长的泡畴石榴石膜中曾经得到。实验结果还表明，这种生长各向异性随着基片温度的增加而增加，同时，采用取向的基片效果更好。其他有利的淀积条件是反应溅射气氛，例如掺有氧的氩气、氩离子不同程度地轰击正在生长中的薄膜(Krumme 等，1988)。

在类似于 RETM 膜这样的亚铁磁石榴石膜中，矫顽力与补偿现象密切相关。如在图 17-15(b)中所见到的那样，在 T_{comp} 附近出现大的 H_c 值。通过调制成分使补偿温度接近室温，这样在室温也可以获得大的 H_c 值(Shono 等，1990；Gomi 等，1988)。除此之外，矫顽力其他的重要来源为感生各向异性和膜的微结构。它们可由下述式子来表示：

$$H_c \propto K_u \frac{(d/\delta)^n}{\mu_0 M_s}$$

在式中，d 是结构单元或晶粒尺寸，δ 是畴壁宽度，n 是某一合适的指数。若 K_u 受到限制，石榴石膜的矫顽力不可能很大。H_c 和晶粒尺寸的关系是熟知的，即小尺寸时是转动机制，大尺寸时是畴壁钉扎，H_c 的极大值出现在 $d=\delta$ 时，两者在 100nm 左右。BiDy 石榴石的典型室温矫顽力在 50—250kA · m^{-1} 之间。图 17-16 给出了 BiGaY 和 BiDyGa 石榴石膜的法拉第磁滞回线，它们是采用反应氩气氛溅射淀积在玻璃基片上的，淀积时基片温度为 500℃，以便得到单晶膜(Gomi 等，1987)。BiGaDy 材料的回线是矩形的，矩形比为 1，其矫顽力是 50kA · m^{-1}。通过变更淀积条件来控制晶粒尺寸、晶粒形貌、缺陷密度以及表面态势，有可能增加氧化物薄膜的矫顽力。

微结构性质对 TMO 记录特性至关重要，特别与介质的噪声相关。信息位的均匀写入要求在纳米尺度上具有恒定的矫顽力、低散射的均匀的光学参数，这意味着介质在结构和成分上要均匀，或者至少平整的薄膜的晶粒尺寸要小于 50nm。采用热分解技术精化制备膜(Odagawa 等，1990)和采用对溅射膜的快速退火(Suzuki 等，1990b)可能是今后的方向。其他的一个主要的基本要求或许是强的光相互作用。用特定离子取代的石榴石膜可以有大的转动。同时，移至可见光谱的蓝光端能获得大的转角。金属铋代钇铁石榴石(YIG)膜(Hansen 和 Krumme，1984；Gomi 等，1990)在未来高密度记录的波长范围，350—450nm，具有每微米 30°—40°的法拉第转角。相反，铈代的膜在 400nm 和 700nm 时的转角为每微米 3°。

· p. 591 ·

淀积在高温 GGG 基片上的石榴石膜，用 514nm 氩离子激光器对其进行磁光记录实

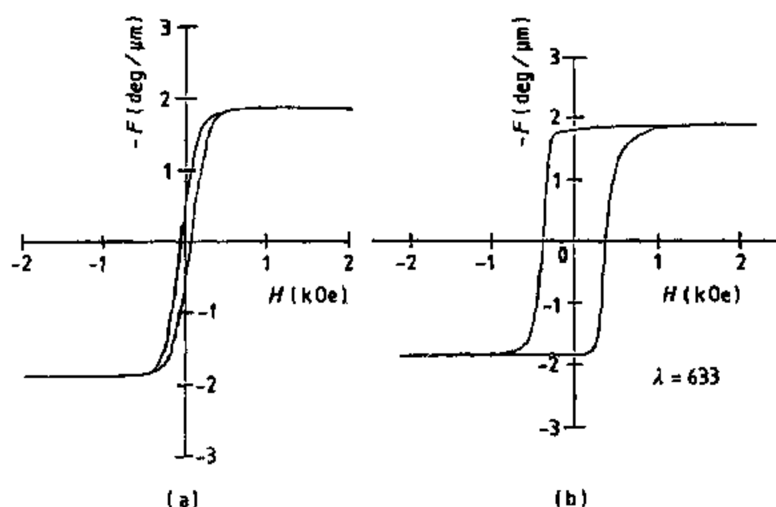


图 17-16 法拉第磁滞回线：(a)Bi，Ga：YIG。(b) Bi，Ga；DyIG。它们是在氩氧中溅射并被晶化的膜(Gomi 等，1987)(YIG：钇铁石榴石；DyIG 镝铁石榴石；这里 F 意指法拉第转动，θ_f)

验表明能获得高达 55 分贝的载噪比(Shono 等，1991)。截面的电镜观察表明，这样的膜具有很稠密的膺外延微结构，推得的晶粒尺寸明显小于 50nm。对用热解法制备的 BiDyAl 代换的石榴石膜微结构也有报道(Nakagawa 等，1991)，微结构研究的兴趣还为了解释其结晶动力学和得到低噪声的介质。曾经有人(Cho 等，1991)试图采用双层膜生长和代铝而不是代铋的方法来减小用热分解法生长在玻璃基片上的晶粒尺寸。

至此，注意力集中在石榴石膜。然而，原理上，立方钴铁氧体 $CoO \cdot Fe_2O_3$(Martens 和 Voermans，1984)和六角钡铁氧体 BaM，$BaO \cdot 6(Fe_2O_3)$(Nakamura 等，1987)是磁光记录膜的其他候选物。它们通常的制备方法与制备石榴石膜一样。这些材料不显示温度补偿的行为，虽然它们的居里温度较高，如立方铁氧体为 500℃，钡铁氧体为 360℃，但通过代换，在一定程度上仍可控制它们的磁化强度和居里温度。立方尖晶石铁氧体具有很大的蓝光法拉第转角，而钡铁氧体则没有。立方铁氧体较大的磁晶各向异性或许对产生应力感生的垂直膜面的各向异性不利，而对于六角铁氧体来说，要达到大的本征单轴各向异性($5\times 10^6 J \cdot m^{-3}$)还需要其晶粒有很好的择优取向。生长在 NiZn 铁氧体衬层上的 0.2μm 厚的被 Co 和 Ti 代换的(0001)取向的 BaM 膜在 500nm 多次反射模式下的克尔角为 0.2°。其矫顽力相当大，为 $120kA \cdot m^{-1}$，然而一般来说，铁氧体的垂直磁滞回线不是矩形的。

· p.592 ·

从科学和实用观点而言，氧化物磁光膜的进一步发展的兴趣点在于组成薄膜的小颗粒能分散在有机和无机的粘合剂中。这时，它们不是连续膜而是颗粒集合层。采用共沉淀的方法可制备 BiDyAl 代换的石榴石(Kumura 等，1991)或 Co 和 Ti 代换的 BaM(Matsumoto 等，1991)。曾报道了合成的石榴石复合材料的一些有用的磁性，如垂直磁化，矫顽力达到 $100kA \cdot m^{-1}$，法拉第转角在 400—450nm 范围内为 $2°\mu m^{-1}$。

17.7 磁性多层膜

对具有应用可能的TMO记录膜的一些性能要求已在17.3节中作了叙述。在当今记录技术中对磁性最重要的要求或许是很强的垂直各向异性。正如在17.5.1节中讨论过的那样，它可能源于多方面。单晶膜中，取向的单晶会得到磁晶各向异性。磁表面对称性的破坏也能获得各向异性(Néel，1954)。

在一些成分调制或多层结构膜中，表面各向异性足以超过系统的偶极子静磁能并产生垂直各向异性。曾研究过一些种类的多层膜，如成分调制的RETM多层膜、RE/TM多层膜、郝斯勒(Heusler)合金和相关的多层膜。在Co/Pd和Co/Pt结构中，表面各向异性的贡献特别强，尤其是后者，它具有很多吸引人的特性。这一系统我们将首先在论述磁性多层膜时进行讨论，除非说明，这一讨论原则上适用于Pd为基的多层膜。然后，我们讨论较为次要的其他系统。

17.7.1 Co/Pt和有关的多层膜

17.7.1.1 制备

这些和其他的多层结构膜几乎都是采用物理气相淀积方法来制备的。淀积通常是由两个源依次进行UHV蒸发(Zeper等，1989a)、溅射(Ochiai等，1989；Greaves等，1992a)或MBE生长(Lee等，1991)。成分调制也可采用其他方法，如变化偏压溅射或电镀来实现。这二个蒸发束可交替地被一些方法，如机械传动的挡板阻挡。蒸发率和挡板的动作必须精确地控制，以便保证预先设定的各层膜厚度在淀积过程中保持不变。这一点是非常重要的，因为由30个周期(如，Co+Pt)这样量级所构成的多层膜中各层厚度都在几个原子厚的范围。层厚可以从每种元素的绝对质量测量和它们各自块状材料时的密度算得，或者从校正后的淀积速率和X光微区分析来得到。多层结构的周期性可从低角X光衍射测量中获得。电子显微镜剖面分析也可用来进行厚度的分析(Greaves等，1992a)。

· p. 593 ·

基底和生长条件都会影响多层膜的形成。在选定基底上采用MBE方法生长可以使我们获得具有良好特性的外延单晶膜，而采用蒸发或溅射法所获得的样品则提供了一个研究更具实用潜力的多晶材料性能的机会。对生长取向不同的Co/Pt(Lee等，1991)和Co/Pd(Engel等，1991)超晶格的测量能了解系统有效各向异性的来源。

用$x\mathrm{X}/(y\mathrm{Y}/z\mathrm{Z})_n$可很方便地来标记多层膜，其中$x$(nm)是籽层或衬层X的厚度，$n$是周期数，$y$和$z$是Y层和Z层的厚度。衬层被发现对Co/Pt多层膜的微结构和性能有明显的影响(Hashimoto和Ochiai，1990)，尤其当Co/Pt被淀积在玻璃基片上时。其他淀积参数，如溅射气体种类和溅射气压(Carcia等，1990)也对膜的性能有明显的影响。

17.7.1.2 磁和磁光性能

Co/Pt多层膜最主要的磁和磁光性能包括具有很强的垂直各向异性和矫顽力、低居里温度以及合适的克尔转角，克尔转角在短波长还有所增加。

这一强的垂直各向异性是与磁性钴层和铂层间界面相关的(Carcia,1988)。这样的效应可以用一单层钴镶嵌在两个铂层这样一个夹心结构来解释。图 17-17(a)给出了在玻璃基底上三层夹心结构多晶溅射膜的垂直磁化回线,回线是通过测量反常霍尔效应而得到的(Greaves 等,1992b)。铂层固定在 1.5nm,钴层厚分别为 0.4,0.5 和 0.8nm。对 0.4nm 钴膜,很清楚,回线是易轴回线,然而,钴膜增厚回线朝外场轴方向倾斜,表明了各向异性有所降低。上述这样的情形可用表面感生各向异性来解释,当分布在膜体内的钴原子逐渐增多时,表面各向异性效应减弱。图 17-17(b)(Greaves 等,1992b)比较了三个多层膜样品上测得的并规一化了的极向克尔回线,一个是钴厚度为 0.4nm 的单一夹心结构,其余两个多层膜为相同厚度的钴膜,但分别具有 5 和 10 个周期。单一 0.3nm 钴厚的样品的矫顽力要比其余两个样品小得多,矫顽力随周期数的增加而增加,$n=10$ 的样品其矫顽力达到 $25\mathrm{kAm}^{-1}$。这些多层膜的回线具有很好的矩形度,剩磁比为 1,能很好确定正的形核场 H_n 为 $16\mathrm{kAm}^{-1}$。

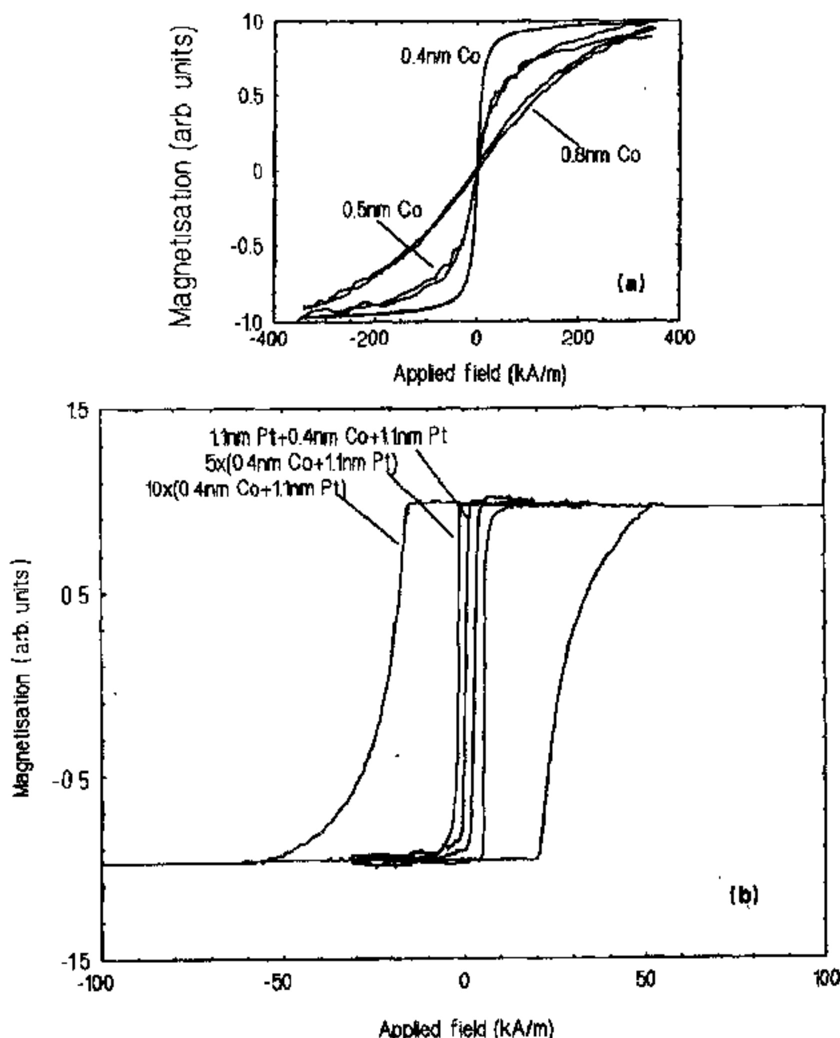


图 17-17 (a)由反常霍尔效应测量所得到的垂直磁滞回线。样品为 1.1Pt/xCo/1.1Pt 溅射淀积夹心膜,x 分别为 0.4,0.5 和 0.8nm(Greaves 等,1992b)。(b)磁光极向克尔回线,$x=0.4$nm 的夹心结构以及 $n=5,10$ 的 Co/Pt 多层膜(Greaves 等,1992a)

• p. 594 •

多层膜中有效垂直各向异性定义为(Draaisma 等,1987)

$$K_{eff} = K_v + 2K_s/t_{Co}$$

这里 K_s 是钴层表面贡献部分;K_v 是体贡献,它包括磁晶各向异性、磁弹性(K_c)和退磁能,它可表达为 $K_v=K_c-0.5\mu_0 M_s^2$。图 17-18 给出了 $K_{eff}t_{Co}$ 对 t_{Co} 作图的曲线,样品是溅射(t_{Pt}=1.1nm)和蒸发淀积(t_{Pt}=1.75nm)的多层膜(Greaves 等,1992b;Zeper 等,1989b)。溅射样品表示为 10(yCo/1.1Pt),蒸发淀积的表示为 n(yCo/1.75Pt),n 为 14—25 间的数,调节 n 使多层膜的总厚度保持不变。在这些结果中,t_{Co} 小于 0.8nm 的溅射膜(无衬底层)和 t_{Co} 小于 1.2nm 的蒸发淀积膜具有垂直各向异性。表面贡献从外推曲线的截距、体贡献从直线的斜率分别可以得到。对没有衬底溅射膜的 K_s 和 K_v 分别为 0.48MJm^{-2} 和 −1.2MJm^{-3};蒸发淀积膜的数值则分别为 0.42MJm^{-2} 和 −0.68MJm^{-3}。若计及磁弹性性能,那么各自的 K_c 值分别算得为 0.08MJm^{-3} 和 0.72MJm^{-3}。对于蒸发淀积膜,这一数值总是与六角钴块状材料的磁晶各向异性值相一致,但在溅射膜场合,一些附加值,如源于磁弹性的贡献需要考虑进去。K_s 的数值两者间很接近,也与 Co/Au 多层膜的值 0.45MJm^{-2} 相似(den Broeder 等,1988),然而这些值小于 MBE 生长的 Co/Pd 超晶格膜的 0.63MJm^{-2} 的数值(Engel 等,1991)。衬底层的作用将在 17.7.1.3 节中讨论,但从图 17-18 可清楚地看到它影响多层膜的各向异性。

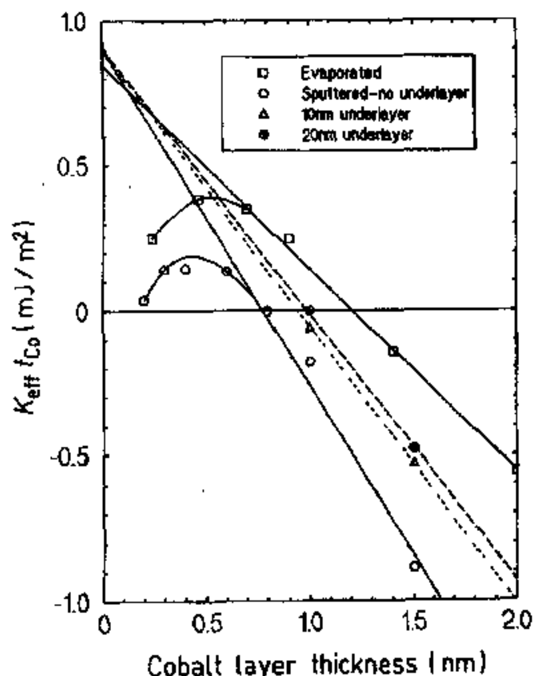


图 17-18 溅射(Greaves 等,1992b)和蒸发(Zeper 等,1989b)Co/Pt 多层膜的 $K_{eff}t_{Co}$ 对 t_{Co} 的作图。溅射膜的表示式为 xPt/10(yCo/1.1Pt),且其淀积在玻璃底片上。蒸发膜 n(yCo/1.75Pt)则被淀积在硅片上

• p. 595 •

这些溅射和蒸发淀积多层膜中,钴层厚度和它们的周期数似乎对多层膜的有效各向异性、饱和场 H_s,在一定程度上对矫顽力 H_c 都有很强的影响。在溅射多层膜中,只要铂层的厚度约大于 1nm,那么铂层厚度的效应就不是主要的。图 17-19 (Greaves 等,1992b)给出了这样的结果,当 t_{Co} 约大于 0.4nm,n 约大于 15 时,回线倾斜,归一化的剩磁值明显下降。H_s 随 t_{Co} 增加而增加,H_s 这一变化行为类似于它随多层膜周期数增加而增加,因为当周期数增加时,总的厚度也随之增加。当 t_{Co}>0.4nm 和 n>10 时,矩形比 $r=H_n/H_c$ 也由 1 往下掉。相似的参数变化趋势也出现在蒸发淀积的多层膜中(Zeper 等,1989a)。

• p. 596 •

通常,铁磁多层膜行为的一个重要方面是层间交换耦合,在 Co/Pt 多层膜场合,这一耦合是通过铂层的耦合。铁磁共振(Zhang 等,1991)和 Brillouin 光散射(Miyata 等,1991)

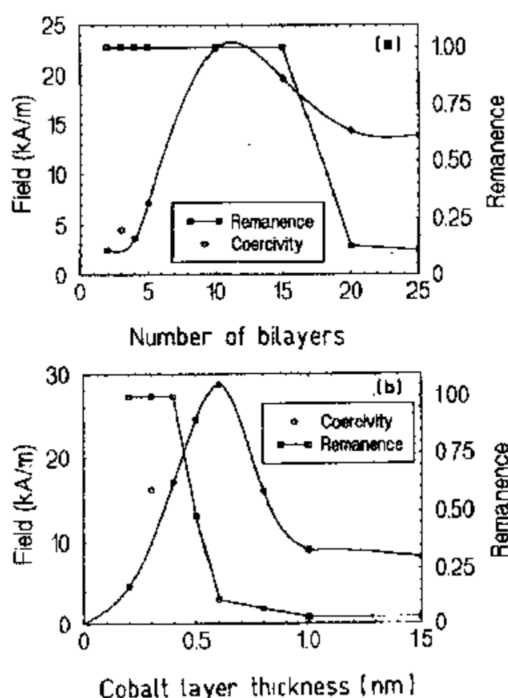


图 17-19 溅射 Co/Pt 多层膜($t_{Pt}=1.1$nm)的H_c和剩磁与双层计数n的关系(a);及与钴层厚度 t_{Co}的关系(b)

曾被用来研究这些结构中的交换耦合。结果表明,旋磁比约等于 2,内场测量表明,表面各向异性能为 0.57mJm^{-2},导致 t_{Co}小于 1.2nm 的多层膜中出现垂直各向异性。这还证明t_{Pt}的变化在影响有效垂直各向异性方面不怎么重要,至少当铂的厚度在 1—3nm 间变化时是这样(Greaves,1992)。当 t_{Co}>3nm 时,由 Brillouin 散射测量所得的交换劲度系数跌至零。

大 n 值多层膜上观察到回线的矩形度不好可以通过使多层膜结构有效地分割和减弱耦合来改善,使 20(0.4Co/1.1Pt)的多层膜分成具有两个 10 个周期的结构,中间第 11 层的铂层的厚度约大于 20nm,这时,回线的矩形度可以得以改善(Greaves,1992)。这一效应可解释为小周期时,结构中饱和态和退磁态间偶极子静磁能差别减小的缘故(Honda 等,1990)。对于这样的效应,存在一多层膜的转变厚度,在这一厚度时畴结构由单畴变成条畴,这一转变厚度值 t_c 比例于 σ_W/M_s^2,这里 σ_W 是畴壁能$\sqrt{AK_{eff}}$。显然,采用衬底层或淀积平整的内界面层可提高表面各向异性,或者减小磁化强度也会提高这一转变厚度的数值。这样就解释了为什么蒸发淀积(Zeper 等,1989a)和 MBE 生长的多层膜不出现随着 n 值增加,垂直回线迅速发生倾斜的结果。在蒸发淀积的多层膜中静磁能超过表面能似乎是看不出来的,因为它还存在一项由柱状结构产生的有利垂直磁化的形状各向异性。然而,正如下面所述,柱状效应的结构在溅射膜中也被观察到。

Co/Pd 多层膜饱和磁矩被发现大于其中钴所贡献的值,这与 Pd 的自旋被极化有关,因而对整体的磁矩有一贡献(Draaisma 等,1987)。CoPt 合金也有相似的增强效应,但测量的结果有时是不一样的。磁测量表明,一些情形(Ebert 等,1991)没有增强效应报道,但另一些报道则有(Marinero 等,1991;Greaves,1992)。图 17-20 给出了用 SQUID 测量得的 10(0.5Co/zPt)多层膜的饱和磁化强度值与 z 的关系(Greaves,1992)。当 z 从 0 增至约为 1.0nm 时,多层膜的饱和磁化强度增加到超过大块钴材料的值(1420emucm^{-3}或 kAm^{-1}),然后在较大铂厚度时衰减。这一行为可粗略地解释为,当 Pt 层厚度为 3—4 单原子层范围时,Pt 层界面的铂的平均磁矩对多层膜总磁化强度的贡献随着 t_{Pt}增加而增加,然后当大部分 Pt 原子远离界面时这一贡献减少。感生的铂磁矩约为 0.3μ_B,同时,计算还表明,即使铂原子远离内界面 10 个原子层远,铂也会感生磁矩并使相邻的钴层相耦合(Ebert 等,1991)。X 光二向色性测量似乎也支持这样的结果(Schütz 等,1990)。这些结构的居里温度确取决于通过铂层的交换作用,并随着铂层的厚度增加而下降。任何极化效应都可依赖于多层膜内界面的质量,在原子尺度上粗糙的界面会导致原子间相对位置的变

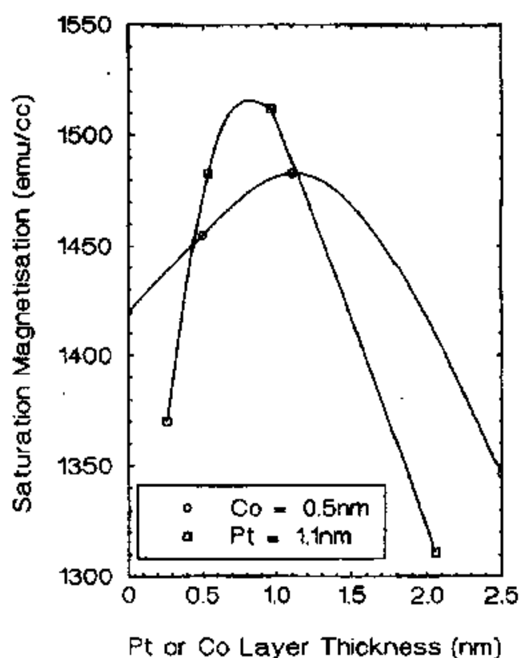


图 17-20 SQUID 磁强计测得的饱和磁化强度。样品分别为 10(yCo/1.1Pt)和 10(0.5Co/zPt)，其中 Co 和 Pt 层的厚度都有变化

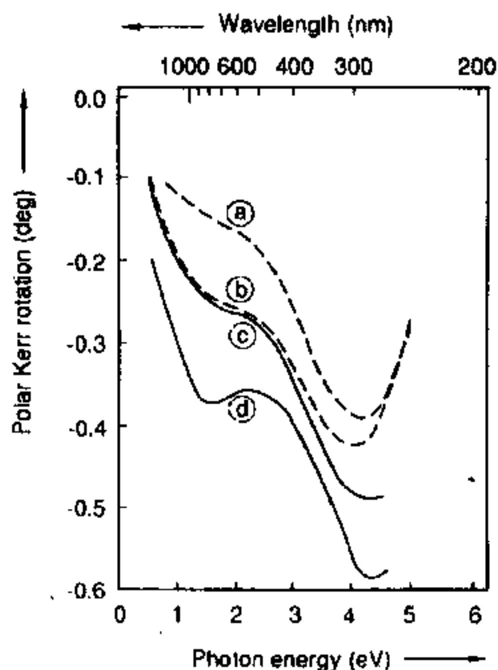


图 17-21 Co/Pt 多层膜和 CoPt 合金克尔转动谱的比较。(a)20(0.7Co/1.7Pt)多层膜；(b)14(2.0Co/1.8Pt)多层膜(Zeper 等，1989b)；(c)$Co_{0.3}Pt_{0.7}$合金，(d)$Co_{0.58}Pt_{0.42}$合金(Sygimoto 等，1989)

化。在内界面上有序合金的形成同样也会产生这样的情形。

• p. 597 •

Co/Pt 多层膜有利的方面之一是其在短波长有克尔效应的增强，如图 17-21 所示的那样，它随着波长变短而连续增加并约在 290nm 时出现一峰值。多层膜含有钴的比例较大时，其克尔转角也较大(Zeper 等，1989b；Sugimoto 等，1989)。当固定周期数和 t_{Co}，增加 t_{Pt}时会导致克尔转角的下降。例如，在 10(0.4Co/zPt)体系中，计算和测量值都表明，$z=1.0$ 时克尔角为$-0.3°$，而当 $z=9$ 时克尔角减至$-0.015°$(Greaves，1992)。当膜变厚时，克尔转角接近于合金成分时的值，且两者具有相同的磁光谱形，这一情形可从图 17-21 中明显看到。另一兴趣方面是多层膜的克尔转角要大于单层钴膜的克尔转角，这一单层的厚度为多层膜中所有钴层厚度的叠加(Moog 等，1991)。这一点可由铂层感生磁化来解释。通常，Co/Pd 多层膜的克尔转角比相应的 Co/Pt 的要差不多小一倍。

• p. 598 •

Co/Pt 多层膜在短波长的增加，原则上表明它有较 RETM 合金膜更好的磁光优值。在 633nm，5(0.4Co/1.1Pt)多层膜的典型克尔角为$-0.25°$，在 400nm 时它为$-0.35°$；而 GdTbFe 膜在 400nm 时则下降至$-0.15°$。多层膜的优值在 400nm 时比 RETM 膜的值要大 4—5 倍(Zeper 等，1991)。模拟盘结构的计算表明了相似的结果，例如在一个三层的介质/TMO 层/Al 反射器结构中，采用 Co/Pt 作为 TMO 层，优值为 0.252，而采用 GdTbFe 时，它只有 0.055(Zeper 等，1991)。

Co/Pt 多层膜作为 TMO 记录的另一重要参数是居里温度。发现它要比块状钴的值小得多。测量值表明,它在 250- 350℃之间,并且当多层膜中的 Co 层愈薄、Pt 层愈厚时,其居里温度就愈低(Zeper 等,1989a,Greaves,1992)。很清楚,若结构使用薄的 Co 层($<$0.4nm)使其更具二维特征,钴层的交换互作用由于采用厚的 Pt 层来分隔它们而变得更弱时,那么在这种情况下就会导致更低的居里温度。如在 17.3.1 节指出的那样,实际使用时写入温度在 150—200℃之间。近来,使 Co/Pt 多层膜居里温度减小的努力包括,增加 t_{Pt}/t_{Co}的比率(通常 t_{Co}小到 0.24nm)、用 CoRe 或 CoOs 合金来替代 Co(van Kesteren 和 Zeper,1992)。Re 替代的多层膜 60(0.35$Co_{85}Re_{15}$/1.35Pt)结果最佳,居里温度变为 150℃,而各向异性和矫形比略有些下降。

17.7.1.3 微结构和工艺参数

当采用蒸发或溅射的方法使 Co/Pt 和 Co/Pt 多层膜淀积到通常采用的玻璃或硅基底上时,常常出现一明显的(111)织构。X 光衍射给出了相应于多层膜调制结构的小角峰最大值,并伴随多级峰。这些峰出现的角度都对应于多重周期性。卫星峰常出现在高度角峰左右,但实验上通常只能观察到一个主峰。这一主峰为(111),峰的位置在 Pt(111)和 f.c.c.(111)Co 或 h.c.p.(002)Co 之间。图 17-22 给出了在一个 10(0.6Co/2.5Pt)多层膜样品上得到的低角和高角衍射图(Greaves,1992)。从总的膜厚上得到的带有 Kiessig 边峰的小角衍射图上可见到三级峰。当多层膜的调制周期减小和两层的厚度各接近于内界面的粗糙度层厚时,小角衍射峰将明显地减弱。如图 17-22(b)所示,当 t_{Co}增加时,Co/Pt(111)大角峰位如预期的那样会移向块状 f.c.c. 钴的(111)峰位,表明当多层膜结构中两部分厚度的比例发生变化时,会产生格子参数相互的折衷行为。

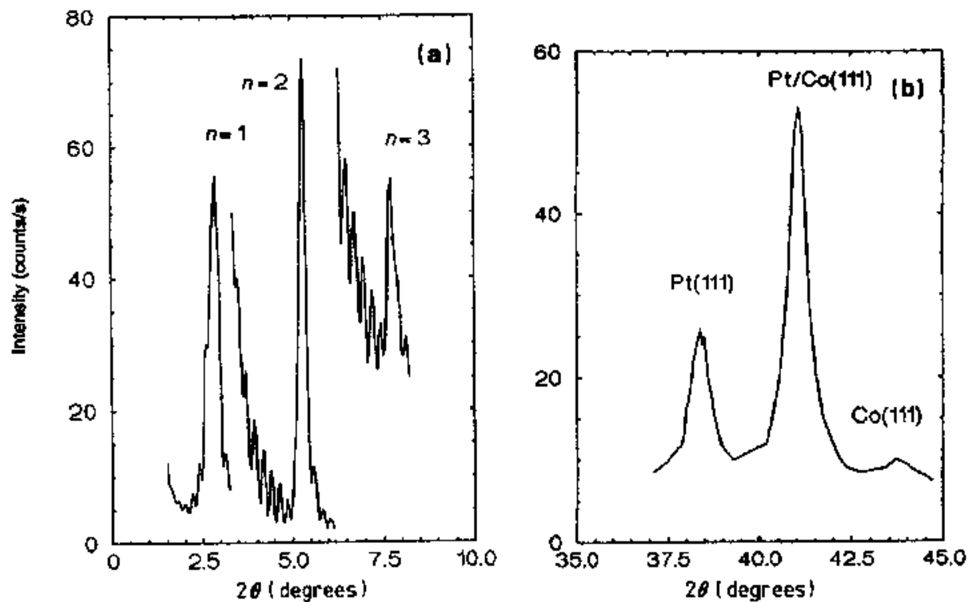


图 17-22 10(0.6Co/2.5Pt)多层膜的 X 光衍射图(CuK_α)。(a)小角衍射图,它有三级峰并带有由多层膜上下表面引起的清楚的 Kiessig 干涉边峰;(b)大角衍射图,其最大值相应于一个折衷的多层膜(111)d 间距,其源于多层膜和离开的界面的 Co 和 Pt 层的(111)面间距 (d_{111Co}=0.207nm),d_{111Pt}=0.229nm,$d_{111Co/Pt}$=0.220nm,之间的竞争,括号中 Co 和 Pt 的(111)面间距为它们各自块材的值

截面的透射电镜图像能很有效地显示多层膜的微结构。图 17-23 的高分辨图清楚地给出了 $n(0.4Co/1.1Pt)$ 多层膜的层状结构，样品是在氩气气氛中溅射淀积在氧化 Si [110]基片上(Greaves 等，1992a)。Co 层显示亮的衬度而 Pt 层则是暗的。在一些地方可看到晶体的柱状生长，这一特征可由格点条纹通过很多层而连贯地看到，在图(b)中 A 区域显示了连贯的多层晶体在层状结构中延伸的这样一个特征。样品的表面和剖面电子衍射证实了〈111〉织构以及折衷的{111}d 面间距和周期性的存在。薄的溅射层中的内界面比厚溅射层的要平整些。据报道(Zeper 等，1991)，蒸发法制备的多层膜具有非常好的层状结构的连续性，因此能形成良好的结构。

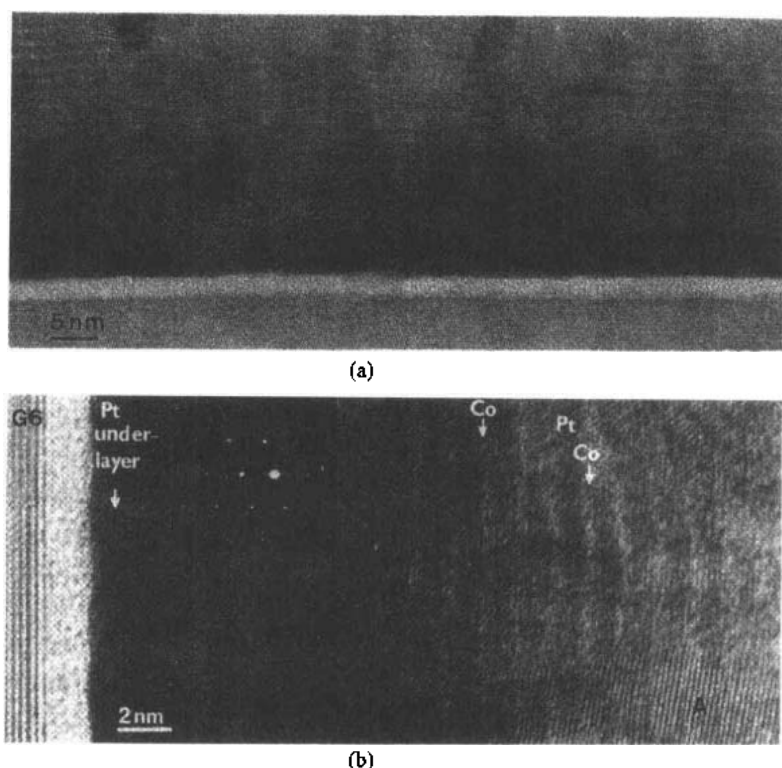


图 17-23　34(0.4Co/1.1Pt)多层膜的透射电镜剖面图。(a)显示 Si 基片和其上的多层膜的相对低的倍数的透射电镜图；(b)指示 Co 和 Pt 层的高分辨图，插图为衍射图，表明〈111〉的织构沿着生长方向(Greaves 等，1992a)

• p. 599 •

• p. 600 •

溅射气体的种类和溅射气压的大小对多层膜的微结构和磁性有很大的影响。在增加热化(Thornton，1974；Highmore 等，1991)情形下的淀积，较少的能量带到生成膜中，被认为能助长粗的、低密度结构的形成。高溅射氩气压，如大于典型 10^{-2}mbar 值，一定会使淀积多层膜具有较差的层连续性，因此，多层膜会内含很多的微颗粒；若氩气压在 3×10^{-3} mbar，那么会生成如图 17-23 那样的层状结构。颗粒结构具有较高矫顽力，但其磁滞回线是倾斜的(Greaves，1992)。采用氙和氪作为溅射气体，典型值低于 5×10^{-3}mbar(0.5Pa)，制备得的多层膜(Tang 等，1991；Carcia 和 Li，1992)虽然具有较大粗糙度的界面，然而也增加了连贯性、矫顽力和各向异性。其原因是由于反溅射的通量和能量降低，从而对生长

膜的轰击减弱。

其他的工艺参数,如多层膜淀积时的基底温度的效应,人们没有对它付以很多的关心。据报道(Shiomi 等,1991),基底温度增至 150℃能增加表面各向异性。温度升高直至约 300℃时,表面各向异性随着小角衍射强度的逐步下降而减小,而此时,体的贡献会增大。矫顽力随着底板温度的增加而增加。

多层膜的物理性能常常受在多层膜和基底之间有无附加薄膜层这一情况的影响(Tomlinson 等,1992)。这附加膜常称为衬层、缓冲层或籽层。在 Co/Pd 和 Co/Pt 多层膜场合,这样的衬层对调节它们的磁性能,尤其是增加矫顽力和饱和场以及矩形比是非常有效的(Zeper 等,1991)。图 17-18 给出了衬层对体系的各向异性能的影响(Greaves 等,1992b)。一般来说,小于约 50nm 的薄的衬层会使多层膜的结构得到改善,同时还会对多层膜的生长产生影响。较厚的衬层会导致更多的颗粒生成和并不希望的性能的产生。据报道(Carcia 和 Li,1992),溅射淀积在氧化物衬底上的 Co/Pt 多层膜具有好的生长织构和磁性。实验表明,基底或衬层的表面态对溅射多层膜中的畴壁钉扎和矫顽力有重要的影响,以及高的矫顽力总与钉扎而不是与成核位垒相关(Suzuki 等,1992)。

· p. 601 ·

无论是用蒸发还是溅射制得的 Co/Pt 多晶多层膜都具有明显的⟨111⟩织构。MBE 生长的单晶体,即外延膜的制备方法和性能的表征提供了研究外延膜性能和衬层取向间的关系的可能性,而这一相互间的关系有可能决定多层膜的磁性。研究表明(Lee 等,1991),GaAs 作为基底,在其上能有效地生长单晶 Co/Pt 多层膜,Co 和 Pt 层淀积在银或钴的衬层上,而衬层是淀积在⟨111⟩、⟨110⟩或⟨100⟩取向的 GaAs 上。高分辨透射电镜工作清楚地表明,得到的是超结构的单晶多层膜。在 Co/Pt 界面上的面缺陷和局域有序被认为是⟨111⟩垂直磁化取向超晶格各向异性的来源。⟨100⟩取向的多层膜显示面各向异性,但⟨110⟩结构没有择优的易向,极向克尔回线上几乎看不到有剩磁。对 Co/Pd 结构相似的研究(Engel 等,1991)表明,各向异性随晶体取向有很大的变化,这一点仅与体贡献的变化有关。对所有取向和多晶系统,大的垂直表面各向异性能,0.63mJm^{-2}(etgs cm^{-2}),对两者来说是共同的。图 17-24 表明⟨111⟩,⟨110⟩,⟨100⟩取向和多晶结构具有同样的截距。在 t_{Co}小于 1 或 2 单层的⟨100⟩取向系统中能获得垂直磁化这一点是很有意思的。

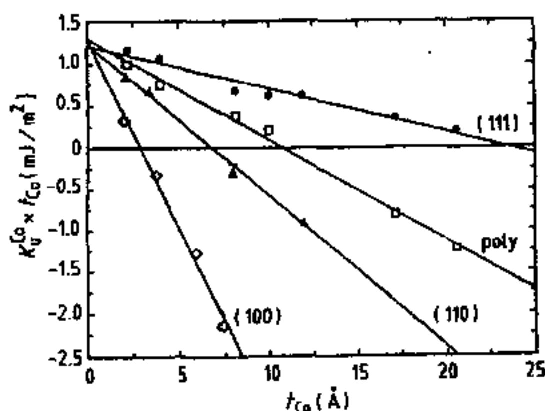


图 17-24 外延的和多晶生长的 50(t_{Co}/1Pd)多层膜各自 $K_u t_{Co}$与 t_{Co}的关系曲线。外延膜是用 MBE 法生长在不同取向的 GaAs 基底上,多晶结构是生长在⟨111⟩Si 上(Engel 等,1991)

17.7.1.4 稳定性和退火

含有铂的多层膜从特性来说,具有比 RETM 膜更强的抗腐蚀能力。如上面所讨论的那样,虽然可以采取非常有效的方法对 RETM 膜进行保护,但一些材料的局限性依然存在。关于 Co/Pt、Co/Pd 多层膜的化学稳定性研究的报道并不多,然而退火对 Co/Pt 多层膜的结构稳定性、磁和磁光性能的影响有一些研究(Honda 等,1991a;

Wright 等,1992)。很清楚,膜淀积到热基底上和退火淀积膜的效应是相似的。在 300℃以上的温度退火会引起饱和磁化强度和克尔转角的增加,并趋向于合金膜的值。然而,垂直各向异性会单调下降,这是由于界面各向异性能下降和退磁能相应增加的缘故。界面扩散被认为是这些变化的原因(Honda 等,1991a;den Broeder 等,1987),同时,频率因子和激活能的计算表明,扩散是沿着多层膜中出现的柱状和其他微结构边界进行的。

• p. 602 •

特别感兴趣的是这些多层膜作为可能记录应用时,它们工作时的稳定性。对稳定性的了解可以用多次写-擦周期(如对 RETM 所作的那样)和之后测量与微结构相关的重要特性来模拟。用扫描激光显微镜(Wright 等,1992)能在多层膜上非常小的区域内进行克尔回线的测量,典型小区域的直径为 3μm。Co/Pt 系统作为波长可调节的和在短波长(514nm)的应用,也是合适的。在性能好的多层膜上,用 15.5mW 和 2μs 写擦周期进行 4×10^6 次写擦,回线特性没有恶化。然而,在高氩压下淀积得的多层膜上进行类似的试验,结果表明局部区域的矫顽力确实下降了。当然,这样的研究既可以在膜上进行也可以在商用或样机的盘上进行。

17.7.2 RETM 和其他多层膜

对这样的多层膜也一直给予了注意,它们是由稀土和过渡金属层交替排列组成的结构,或者 RETM 膜作为这种结构中的一组分和二组分。对这种结构的研究目的有两方面,首先是希望增加介质抗氧化和腐蚀的稳定性,其次是希望获得磁性和磁光性能的改善。

成分调制 TbCo 膜能增加抗氧性,同时也使各向异性有所增加(Honda 等,1986)。成分变化是采用单靶溅射时调制加到基底上的偏压来实现的。在这一情形下,富铽和富钴合金层交替生长,它们具有不同的微结构,减小了氧的渗透和腐蚀性。具有足够多的周期的多层膜可以避免复杂的成分补偿行为并且又显示它们平均成分时的高矫顽力(>250kAm $^{-1}$)、极向矩形克尔回线和足够好的磁光性能,以致于得到 2μm 记录畴所要求的 CNR 值。稀土和过渡金属多层膜(Sato 等,1987)具有明显的垂直各向异性、高的矫顽力和磁化强度以及低的居里温度。同时,克尔转角的值也较高,有报道在 Tb/$Fe_{85}Co_{15}$结构上观察到了高达 0.5°的值。此外,在 Tb/Fe 多层膜中发现了令人感兴趣的磁相互作用和相变(Honda 等,1991b)。其他系统,例如 Dy/Co 多层膜,具有高矫顽力、垂直各向异性和 0.3°左右的克尔转角。在现今设计的多层膜中看到了磁和磁光性能在 TMO 记录介质应用中的意义。

本文不涉及 TMO 盘涂层的光学和磁光增强的仔细设计和制作。如上所述,它们通常是三层或四层的结构,其中包含介质层和反射层。然而,一些关于 RETM/介质层多周期的多层膜结果的报道也是有趣的(Morishita,1989)。多层膜的克尔转角,可通过其介质层和磁性层之间多次反射的组合来实现增强,在这一情形下,其反射率会下降。TbFe/SiO_2 或 TbFe/SiO 系统具有所需要的磁性能,在 650nm 时转角接近 25°但反射率降至 0.1%。

• p. 603 •

如下面所讨论,以 PtMnSb 为代表的 Heusler 合金膜是磁光应用可能的候选物,然而不幸的是它们是立方各向异性并为面内磁化(Attaran 和 Grundy,1989)。产生垂直各向异性的最简单的来源为交换耦合或多层膜中的界面效应。PtMnSb/Co 多层膜中 PtMnSb 层

中的晶粒尺寸有很大的减小(≈20nm),然而到目前为止还尚未获得具有有效垂直各向异性的多层膜。单晶结构,如 PtMnSb/NiMnSb 多层膜的研究表明,存在一择优(111)生长的 Cl_b 相的微结构意义上的织构,然而,同样不幸的是没有测量到垂直各向异性,同时克尔角也减小了(Kawanabe 和 Naoe,1988)。然而,有报道在 Pt/MnSb 多层膜上能获得约为 $4\times10^4Jm^{-3}$的有效各向异性和 0.8°的克尔角;PtMnSb/TbFe 层状结构显示垂直剩磁和矫顽力的增加(Matsubara,1987)。

17.8 其他材料

这一节所述及的一些材料,在某些方面是有希望的但还不能作为器件应用。对这些材料已作了某些简要的讨论。

MnBi 是一具有二相结构的六角金属间化合物。采用立即后退火方法,可以使淀积在各种基底如玻璃、云母上的 Bi/Mn 双层膜混合并形成 MnBi 薄膜,退火温度在 225—350℃之间(Chen,1971)。薄膜的六角 c 轴垂直于膜平面,乍一看它满足 TMO 记录的许多要求。可惜,这两个相间转变是一级相变,正是这种微结构上的复杂性以及制备上的困难排除了 MnBi 材料作为 TMO 记录候选物的可能性。另一问题来源于回放的噪声,它是由光对薄膜多晶结构的散射所引起的。

高温和低温相都具有 NiAs 型结构;在高温相时,一些原子处在间隙位。相变伴随着 c/a 比率减小,相应于 c 缩小 3%和 a 增加约 1.5%(Haudek 和 Unger,1971)。在约 360℃形成的高温相通过淬火可以在室温时保持。高温相较低的磁化强度和 150℃的居里温度对 TMO 应用很有吸引力,然而,重复的热循环和老化所引起的逐渐的热扩散会激发高温相向低温相转变,这样在实验上会产生严重的困难。重复的激光写入会使写入区的晶体结构发生变化(Chen 和 Agaard,1970),作为一个 TMO 介质,薄膜微结构逐渐在变化是不能接受的。

· p. 604 ·

在 630nm 时,二相的克尔和法拉第转角分别为:高温相的克尔角为 0.8°,法拉第转角为 $3\times10^5degcm^{-1}$,低温相的两值分别为 1.8°和 $7\times10^5degcm^{-1}$(Chen 和 Gondo,1964;Egashira 等,1977)。这些有利的好的磁光性能促使人们去研究 MnBi 膜的改性,使它没有出现所不希望的相变。Ti 的掺入阻止了在热循环中高温相的出现,同时,居里温度也降低。然而不幸的是法拉第和克尔转角也同时有小量的减小。铜掺杂的 MnBiCu(Katsui 等,1976)是面心结构的材料,具有一(111)织构,磁化强度择优地垂直于薄膜平面,它的居里温度较低,为 160℃,然而,它的这些优点被低的光学转动(约 0.2°克尔角和 $2\times10^5degcm^{-1}$法拉第角)所抵消了(katsui 等,1976)。

一种相关的化合物,具有近于理想配比成分的 MnSb 的磁光性能与 MnBi 相似。虽然它是单相,但在热循环过程中它是不稳定的,居里温度从 90℃变到 300℃,有超过 200℃的变化(Sawatzky 和 Street,1971)。

MnGaGe 和 MnAlGe 是各向异性的四方结构化合物,具有 Mn_2Sb 的晶体结构。在薄膜形态,在 500—1000nm 波长之间,它们的法拉第转角大约为 $7\times10^4degcm^{-1}$(MnGaGe)。它的居里温度较低,MnGaGe 约为 130℃;它们的矫顽力在室温时约为 120kA

$\cdot m^{-1}$。化合物(Sawatzky 和 Street,1973)和偏离理想成分配比情况下的测量结果表明:这些材料的各向异性、矫顽力和磁光性能依赖于成分,同时,原则上它们是 TMO 记录应用的候选材料。然而,实际上它们没有被应用,这大概是由于它们的复杂性、不稳定性和制备上的困难。

近年来对 Co/Pt 多层膜产生关注以前,CoPt 合金薄膜曾被作为磁光记录应用而进行过研究(Treves 等,1975)。CoPt 合金作为永磁材料,具有 $40kAm^{-1}$ 典型的矫顽力值和 $70kJm^{-3}$ 的最大磁能积。为了使薄膜也呈现硬磁四方相结构,薄膜被溅射淀积在被加热的基底上,淀积后立即在 600℃长时间地退火(Treves 等,1975)。完满四方相结构的膜具有很高的矫顽力,在 $600kA \cdot m^{-1}$ 的范围。虽然它们具有垂直磁化,但剩磁比只有 0.8 以及居里温度在 270—430℃范围。在这样的样品上能成功地实现读、写的动态转换,然而,由于室温时太大的矫顽力和相对高的居里温度,这样的读写只能在小回线上进行。

可能是由于受 CoPt 合金的克尔转角超过 0.4°和具有其他好的性能(Buschow 等,1983;Aboaf 等,1983)的影响,CoPt 合金膜的研究又引起了兴趣(Lin 和 Gorman,1992)。当膜生长在 Pt 的衬层上并且当温度超过 200℃时,这一衬层有利于合金膜中生成一很强的〈111〉织构。测得的垂直各向异性约为 $2.5\times10mJ \cdot m^{-3}$,矫顽力在 $150kA \cdot m^{-1}$ 的范围。垂直方向的回线是矩形的,剩磁比为 1。这一点很清楚,衬层的应用是仿效 Co/Pt 多层膜,因而使合金膜同样具有好的性能。

• p. 605 •

其他有可能被考虑用来作为 TMO 记录材料的是四方结构的 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 $ThMn_{12}$(Buschow,1988a,b),它们也具有潜在应用的永磁特性。的确,$Nd_2Fe_{14}B$ 相是功率永磁体中一个特别成功的体系,它有很高的单轴各向异性和矫顽力,居里温度为 312℃。这些性能适合于居里点记录,同时,也可采用代换方法来调节它的性能。可以预期,它的克尔转角与 RETM 相似。这些材料的淀积膜是非晶的,没有所希望的那些性能。所以它们需要淀积在加热到约为 600℃的基底上。在晶化了的材料中能得到约为 $600kA \cdot m^{-1}$ 的高矫顽力和 c 轴织构(Cadieu 等,1986)。正如在 17.3.5 节中讨论的那样,对在塑料、玻璃和其他基底上制作盘,这样高的基底温度是一严重的缺点。

具有 $L2_1$ 晶体结构、类结构式 X_2YZ 以及 Cu_2MnAl 类型的这些 Heusler 合金从基础性能研究来说是特别有兴趣的材料。它们虽然不包含铁磁性的组元,但在室温却呈现铁磁性。它们有中等大小的光学转动,在 633nm,典型的 θ_k 在 0.01°—0.4°间。相关的具有 Cl_b 结构的 PtMnSb 化合物具有非常大的 2°量级的克尔转角(van Engen 等,1983)。这么大的转角是与材料的半金属特征和特殊的能带结构相关的(de Groot 和 Buschow,1986)。多数带是金属性的即正常的导带,少数带有半导体带隙,Fermi 能级就位于带隙中。除非采用加热基底或对淀积膜退火,否则被淀积的薄膜材料是非晶且没有磁性。使淀积膜晶化的温度在 200—500℃之间。这些材料被制作成薄膜后,其克尔角近于 1.5°(Attaran 和 Grundy,1989),若膜的反射率为 0.35 的典型反射率值,那么其磁光优值在 633nm 时为 0.9。与 θ_k 一样,膜的磁化强度也与成分相关,它们的变化范围大致在 $200kA \cdot m^{-1}$($Pt_{20}Mn_{60}Sb_{20}$)到 $500kA \cdot m^{-1}$($Pt_{31}Mn_{38}Sb_{31}$)之间。不幸的是,它的立方对称性和低的矫顽力对 TMO 记录应用是一个问题,然而正如上面所讨论的那样,人们进行着各种尝试来调节它的有效各向异性和磁化方向。

17.9 磁畴结构和记录

在TMO记录膜中的磁畴结构是特别让人感兴趣的，正如在17.2节中所讨论的，这是因为所记录的信息被存在膜中是以小的规则的或畸变了的柱状畴的形态来表示的。然而，畴结构的形成和行为紧密地与磁滞和记录过程有关。对写入畴的形状、尺寸和结构细节的研究能清楚地给出有关磁化行为变化、记录过程、各种薄膜材料对TMO记录应用是否合适等重要的信息。

薄膜的畴结构能够用多种方法来观察，它们包括毕特(Bitter)技术。在毕特技术场合，膜表面被磁性胶体覆盖，借助于光学显微镜来观察畴。从膜表面上反射回来的光束偏振面的相对转动可以用一"克尔"光学显微镜来观察，并可用来显示畴结构。在实际TMO驱动器中，上述偏振面的相对转动被用来作为数据的检出。畴结构也能在电子显微镜中采用洛伦兹电子显微术方法来进行观察，这一方法取决于电子束与膜中微磁结构的相互作用的情形。

· p. 606 ·

洛伦兹显微术的方法曾被用来研究二元TbFe合金膜和更有意义的TbFeCo和GdTbFe系统上的写入畴结构(Suits等，1987；Greidanus等，1989a)。研究畴的尺寸、形状和记录参数的关系，以及研究磁场和激光调制的直接重写实验都是有可能的。对RETM膜的研究结果表明，记录中载噪电平信号和亚微米畴的成形有关，具有不规则畴边界的畴贡献正的噪声。畴形核和形成畴壁与外加场、激光功率、时间以及温度等参量的关系可以成功地用一模型来预言(Mansuripur，1987；Holtslag，1989)。虽然这样的计算可能要取决于热的和其他的材料参数，而且对薄膜来说它们可能又不太十分清楚，然而，计算的结果会给出关于记录过程中薄膜所处状态的一些见解，同时，它对记录过程的模拟是非常有用的。

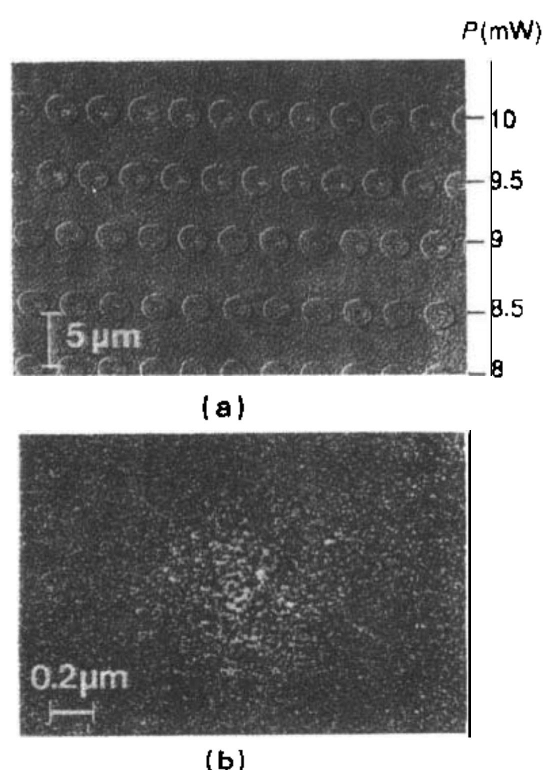


图17-25　透射电镜结果显示：(a)写入在14(0.4Co/0.9Pt)多层膜上的畴的洛伦兹图；(b)一个写入畴中心晶粒生长的聚焦明场图(Greidanus等，1989b)

图17-25(a)给出一个典型的写入畴的洛伦兹图(Greidanus等，1989b)。磁畴写入在14(0.4Co/0.9Pt)多层膜的样品上时，写入采用375kHz频率的激光调制，脉宽200ns，外场25kA·m^{-1}。每一排磁畴的右侧给出了写入功率的值。从图中可以看到畴较大而且一些畴中还出现内部畴结构。显微术中的磁分辨是通过下述方法而获得的，使样品台的样品倾斜，这样畴中磁

化强度的方向和电子束的方向就不再平行，最终导致了洛伦兹偏转。如图 17-25(b)所示，采用高的激光功率和在这一特殊情况下所达到的温度引发了多层膜中微结构的变化和晶粒长大。当然，这样的变化是应该要避免的。如在 17.7.1.4 节中说明的那样，稳定性的研究表明，在许多热循环后多层膜性能会退化。

• p. 607 •

Co/Pt 多层膜中畴行为也曾用毕特技术(Tanimoto 等，1991)和克尔显微镜(Greaves，1992)方法研究过。它们给出了相似的结果，在具有矩形回线和高矫顽力的样品中的退磁过程的特点是多畴形核。在具有倾斜回线和低剩磁、低矫顽力的膜中观察到条状畴的形核和扩张。图 17-26 给出的一个例子为具有矩形回线的 10(0.4Co/1.1Pt)多层膜的过程。在 $-20\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$和 $-25\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$场时，一些反转畴出现，可以看到畴的尺度没有变化，只是其数量增加。在 $-36\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$，样品的净磁化近于零时，则出现很多反向的磁畴。

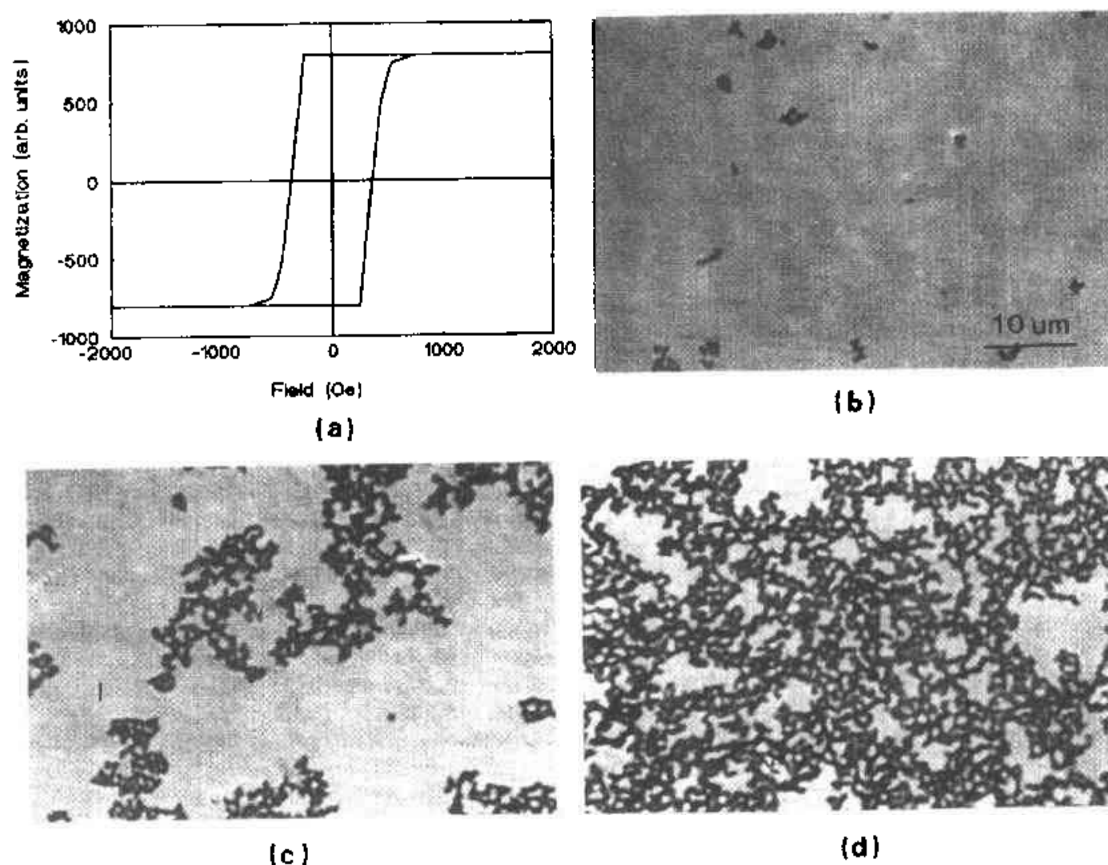


图 17-26 (a)极向克尔回线；(b)—(d)在 10(0.4Co/1.1Pt)多层膜上畴形核的克尔显微图，其中，(b)，(c)，(d)中的外场分别约为 -20，-25 和 $-36\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$(Greaves，1992)

17.10 参考文献

Aboaf, J. A., Herd, S. R., Klokholm, E. (1983), *IEEE Trans. Magn. MAG-19*, 1514.

Aratani, K., Fukumoto, A., Ohta, M., Kaneko, M., Watanabe, K. (1991), *Proc. SPIE on Optical Data Storage, Vol. 1499*. Bellingham (WA): Society of Photo Optical Instrumentation Engineers, p. 209.

Attaran, E., Grundy, P. J. (1989), *J. Magn. Magn. Mater. 78*, 51.

Barnes, J. G. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 403.

Bernstein, P. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 8052.

Betzig, E., Trautman, J. K., Wolfe, R., Gyorgy, E. M., Finn, P. L., Kryder, M. H., Chang, C. H. (1992), *Appl. Phys. Lett. 61*, 142.

Biesterbos, J. W. M., Dirks, A. G., Farla, M. A. J. P., Grundy, P. J. (1979), *Thin Solid. Films 58*, 259.

Buschow, K. H. J. (1988a), *J. Appl. Phys. 63*, 3130.

Buschow, K. H. J. (1988b), in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 4: Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (Eds.), Amsterdam: North-Holland.

Buschow, K. H. J., van Engen, P. G., Jongebreur, R. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 38*, 1.

Cadieu, F. J., Cheung, T. D., Wickramasekara, L. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 54–57*, 535.

Carcia, P. F. (1988), *J. Appl. Phys. 66*, 5066.

Carcia, P. F., Li, Z. G. (1992), Symp. on Magn. Ultra Thin Films, Multilayers and Surfaces, Lyon, paper EI-1, to be pub. in *J. Magn. Magn. Mater.*

Carcia, P. F., Shah, S. I., Zeper, W. B. (1990), *Appl. Phys. Lett. 56*, 2345.

Cargill, G. S. (1983), in: *Amorphous Materials*: Vitek, V. (Ed.), Warrendale, PA: Met. Soc. AIME, p. 15.

Chang, J. T., Dillon, J. F., Gianola, U. F. (1965), *J. Appl. Phys. 36*, 1110.

Chaudhari, P., Cuomo, J. J., Gambino, R. J. (1973), *IBM J. Res. Dev. 17*, 66.

Chen, D. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 3625.

Chen, D., Aagard, R. L. (1970), *J. Appl. Phys. 41*, 2530.

Chen, D., Gondo, Y. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 1024.

Cho, J., Gomi, M., Abe, M. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 6301.

de Groot, R. A., Buschow, K. H. J. (1986), *J. Magn. Magn. Mater. 54*, 1377.

Dekker, P. (1976), *IEEE Trans. Magn. MAG-12*, 311.

den Broeder, F. J. A., Kuiper, D., Draaisma, H. J. G. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 3696.

den Broeder, F. J. A., Kuiper, D., van de Mosselaer, A. P., Hoving, W. (1988), *Phys. Rev. Lett. 60*, 2769.

Draaisma, H. J. G., de Jonge, W. J. M., den Broeder, F. J. A. (1987), *J. Magn. Magn. Mater. 66*, 351.

Ebert, H., Ruegg, S., Schutz, G., Wienke, R., Zeper, W. B. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 93*, 601.

Egashira, K., Yamada, T. (1974), *J. Appl. Phys. 45*, 3643.

Egashira, K., Katsui, A., Shibukawa, A. (1977), *Rev. Electr. Commun. Lab. 25*, 163.

Engel, B. N., England, C. D., van Leeuwen, R. A., Wiedmann, M. H., Falco, C. M. (1991), *Phys. Rev. Lett. 67*, 1910.

Fukami, T., Nakaki, Y., Tokunaga, T., Taguchi, M., Tsutsumi, K. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 4415.

Funkenbusch, A., Rappe, R., Murray, W. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 347.

Gomi, M., Tanida, T., Abe, M. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3888.

Gomi, M., Okazaki, T., Abe, M. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2967.

Gomi, M., Satoh, K., Abe, M. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 3642.

Gomi, M., Furuyama, H., Abe, M. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, L99.

Greaves, S. J. (1992), Ph. D. Thesis, University of Salford.

Greaves, S. J., Petford-Long, A. K., Kim, Y.-H., Pollard, R. J., Grundy, P. J., Jakubovias, J. P. (1992a), *J. Magn. Magn. Mater. 113*, 63.

Greaves, S. J., Grundy, P. J., Pollard, R. J. (1992b), Symp. Magn. Ultra Thin Films, Multilayers and Surfaces, Lyon, paper EP-12, to be pub. in *J. Magn. Magn. Mater.*

Greidanus, F. J. A. M., Jacobs, B. A. J., den Broeder, F. J. A., Spruit, J. H. M., Rosenkranz, M. (1989a), *Appl. Phys. Lett. 54* 963.

Greidanus, F. J. A. M., Zeper, W. B., Jacobs, B. A. J., Spruit, J. H. M., Carcia, P. F. (1989b), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, 37.

Grundy, P. J. (1980), *J. Magn. Magn. Mater. 21*, 1.

Grundy, P. J., Lacey, E. T. M., Wright, C. D. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2632.

Hairston, D. H., Kryder, M. H. (1989), *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 3746.

Hansen, P., Krumme, J. P. (1984), *Thin Solid Films 114*, 69.

Hansen, P., Witter, K., Tolksdorf, W. (1983), *Phys. Rev. B 27*, 6608.

Hansen, P., Krumme, J. P., Mergel, D. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15 S1*, 219.

Hartmann, M., Spruijt, A., Disbergen, J., Verhoeven, J., Johnson, G. H. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 165.

Hashimoto, S., Ochiai, Y. (1990), *J. Magn. Magn. Mater. 88*, 211.

Haudek, H., Unger, W. K. (1971), *Physica Status Solidi a 71*, 393.

Highmore, R., Shih, W. C., Somekh, R. E., Evetts, J. E. (1991), *J. Vac. Sci. Technol. A 9*, 2123

Holtslag, A. H. M. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 1530.

Honda, S., Ohkoshi, M., Kusuda, T. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 22.

Honda, S., Tanimoto, H., Kusuda, T. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 2730.

Honda, S., Morita, N., Nawate, M., Kusuda, T. (1991a), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 45.

Honda, S., Kimura, T., Nawate, M., Kusuda, T.

(1991 b), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 45.
Katsui, A., Shibukawa, A., Terui, H., Egashira, K. (1976), *J. Appl. Phys. 47*, 5069.
Kawanabe, T., Naoe, M. (1988), *J. de Phys. C 8*, 1783.
Krumme, J. P., Doorman, V., Strocka, B., Witter, K., Hemme, H. (1987), *J. Appl. Phys. 62*, 3879.
Krumme, J. P., Otterloo, A. F., Zalm, P. C., Petruzello, J. (1988), *J. Appl. Phys. 64*, 3965.
Krumme, J. P., Doorman, V., Hansen, P., Baumgart, H., Petruzello, J., Vegers, M. P. A. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 4393.
Kryder, M. H. (1989), *Proc. MRS Symp. Materials for Magneto-optic Data Storage*, Vol. 150: Robinson, C. J., Suzuki, T., Falco, C. M. (Eds.) Pittsburgh (PA): Materials Research Society, p. 3.
Kryder, M. H., Shieh, H.-P. D., Hairston, D. K. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 165.
Kucera, M., Bok, J., Nitsch, K. (1989), *Solid State. Commun. 69*, 1117.
Kumura, Y., Fujimoto, T., Gomi, M., Abe, M. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S21*, 267.
Lee, C. H., Farrow, R. F. C., Hermsmeier, B. D., Marks, R. F., Bennett, W. R., Lin, C. J., Marinero, E. E., Kirchner, P. D., Chien, C. J. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 93*, 592.
Li, Z. G., Carcia, P. F. (1992), *J. Appl. Phys. 71*, 842
Lin, C. J., Gorman, G. L. (1992), *Appl. Phys. Lett. 61*, 1600.
Maksymowicz, L. J., Dargel, L., Lubecka, M., Pyka, M. (1983), *J. Magn. Magn. Mater. 35*, 281.
Mansuripur, M. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1580
Mansuripur, M., Connell, G. A. N., Goodman, J. W. (1982), *J. Appl. Phys. 53*, 4485.
Marinero, E. E., Do, H. V., Notarys, H., Cien, C. J., Lin, C. J., Gorman, G. L., Lee, C. H., Farrow, R. F. C. (1991), *J. Magn. Magn. Mater. 93*, 194C.
Martens, J. W. D., Voermans, A. B. (1984), *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1007.
Matsubara, K. (1987), *Proc. Int. Symp. on Magneto-optics*, Kyoto, Japan, paper 21 A-10.
Matsumoto, K., Sasaki, S., Okamoto, I., Yamaguchi, K., Fujii, T. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 275.
Mayer, L. (1958 a), *J. Appl. Phys. 29*, 1003.
Mayer, L. (1958 b), *J. Appl. Phys. 29*, 1454.
Mimura, Y., Imamura, N. (1976), *Appl. Phys. Lett 28*, 746.
Miyata, K., Oka, Y., Murayama, A., Miyamura, M., Nishiyama, K. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5661.
Mizoguchi, T., Cargill, G. S. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 3570.
Mizuno, T., Gomi, M. (1986), *IEEE Trans. Magn. MAG-22*, 1236.
Moog, E. R., Zak, J., Bader, S. D. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 880
Morishita, T. (1989), *Proc. 4th Int. Conf. on Physics of Magn. Mater.*: Gorkowski, W., Lachowicz, H. K., Szymczak, H. (Eds.). Singapore: World Scientific, p. 151.
Nakagawa, K., Odagawa, K., Itoh, A. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 231.
Nakamura, H., Ohnmi, F., Kaneko, Y., Sawada, Y., Watada, A., Machida, H. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3346.
Nandra, S. S., Grundy, P. J. (1977), *J. Phys. F: Metal Phys. 7*, 207.
Néel, M. L. (1954), *J. Phys. Radium 15*, 225.
Ochiai, Y., Hashimoto, S., Aso, K. (1989), *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 3755.
Odagawa, K., Nakagawa, K., Itoh, A. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1721.
Ohnuki, S., Shimazaki, K., Ohta, N., Fujiwara, H. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 399.
Okazaki, H., Sasaoka, T., Nakane, Y., Kijomiya, T., Mikino, H., Aoki, T. (1989), *SPIE Optical Data Storage Topical Meet.*, Vol. 1078. Bellingham (WA): Society of Photo Optical Instrumentation Engineers, p. 51.
Reim, W., Gambino, R. J., Ruf, R. K., Plaskett, T. S. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3349.
Roschmann, P., Hansen, P. (1981), *J. Appl. Phys. 52*, 6257.
Saito, J., Sato, M., Matsumoto, H., Akasaka, H. (1987), *Jpn. J. Appl. Phys. 26*, 155.
Sato, N., Habin, K., Oyama, T. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2614.
Sawatzky, E., Street, G. B. (1971), *IEEE Trans. Magn. MAG-7*, 377.
Sawatzky, E., Street, G. B. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 1789.
Schütz, G., Wienke, R., Wilhelm, W., Zeper, W. B., Ebert, H., Sporl, K. (1990), *J. Appl. Phys. 67*, 4456.
Sherwood, R. C., Nesbit, E. A., Wernick, J. H., Baton, D. D., Wolfe, R. (1971), *J. Appl. Phys. 42*, 1704.
Shieh, H.-P. D., Kryder, M. H. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 1108.
Shiomi, S., Miyauchi, T., Masuda, M., Yahagi, S. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 37.
Shono, K., Kuroda, S., Alex, M., Ogawa, S. (1990), *J. Magn. Magn. Mater, 88*, 205.
Shono, K., Kuroda, S., Ogawa, S. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 289.
Street, G. B., Sawatzky, E., Lee, K. (1973), *J. Appl. Phys. 44*, 410.
Sugimoto, T., Katayama, T., Suzuki, Y., Nishihara, Y. (1989), *Jpn. J. Appl. Phys. 69*, 880.
Suits, J. C., Geiss, R. H., Lin, C. J., Rugar, D., Bell, A. E. (1987), *J. Appl. Phys. 61*, 3507.
Suzuki, T., Sequeda, F., Do, H., Huang, T. C., Gorman, G. (1990 a), *J. Appl. Phys. 67*, 4435.
Suzuki, T., Zaharachuk, G., Gorman, G., Sequeda, F., Labun, P. (1990 b), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1927.
Suzuki, T., Notarys, H., Dobbertin, D. C., Lin, C.-J., Weller, D., Miller, D. C., Gorman, G. (1992), *IEEE Trans. Magn. MAG-28*, 2754.
Suzuki, Y., Takayama, S., Kirono, F., Ohta, N. (1984), *IEEE Trans. Mag. MAG-23*, 188.
Takagi, H., Tsunashima, S., Uchiyama, S. (1979), *J. Appl. Phys. 50*, 1642.

Takahashi, M., Sukeda, H., Okamine, S. (1990), *IEEE Trans. Magn. MAG-26*, 1912.

Tang, S. L., Carcia, P. F., McGhie, A. J., James, E. B. (1991), *Appl. Phys. Lett. 59*, 289.

Tanimoto, H., Nawate, M., Ago, J., Honda, S., Kusuda, T. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 95.

Thornton, J. A. (1974), *J. Vac. Sci. Technol. 11*, 666.

Tokushima, T., Horiai, N., Fujii, T. (1989), *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 687.

Togami, Y. (1989), *Proc. MRS Symp. Materials for Magneto-optic Data Storage*, Vol. 150: Robinson, C. J., Suzuki, T., Falco, C. M. (Eds.). Pittsburgh (PA): Materials Research Society, p. 177.

Tomlinson, M. E., Pollard, R. J., Lord, D. G., Grundy, P. J. (1992), *J. Magn. Magn. Mater. 111*, 79.

Treves, D., Jacobs, J. T., Sawatzky, E. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 2760.

Tsukahara, S. (1985), *Proc. 43rd Ann. Meeting of EMSA*. Bailey, G. W. (Ed.). San Francisco: Electron Microscopy Society of America, p. 206.

Tsunoda, Y. (1991), Proc. MORIS '91, *J. Magn. Soc. Jpn. 15, S1*, 147.

van der Straten, P. J. M., Bondarenko, V. V., Metselaar, R. (1981), *J. Cryst. Growth 51*, 119.

van Dover, R. B., Hong, M., Gyorgy, E. M., Dillon, J. F., Albiston, S. D. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 3897.

van Dover, R. B., Gyorgy, E. M., Frankenthal, R. P., Hong, M., Siconolfi, D. J. (1986), *J. Appl. Phys. 59*, 1291.

van Engen, P. G., Buschow, K. H. J., Jongebreur, T. (1983), *Appl. Phys. Lett. 42*, 202.

van Kesteren, H. W., Zeper, W. B. (1993), *J. Magn. Magn. Mater. 120*, 271.

Watada, A., Kaneko, Y., Nakamura, I., Machida, H. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 2961.

Wright, C. D., Grundy, P. J., Lacey, E. T. M. (1987), *IEEE Trans. Magn. MAG-23*, 162.

Wright, C. D., Clegg, W. W., Boudjemline, A., Heyes, N. A. E., Grundy, P. J., Pollard, R. J., Greaves, S. J., Petford-Long, A. K., Kim, Y.-H., Jakubovics, J. P. (1992), *IEEE Trans. Magn. MAG-28*, 2672.

Yoshino, S., Takagi, H., Tsunashima, S., Masuda, M., Uchiyama, S. (1984), *Jpn. J. Appl. Phys. 23*, 188.

Zeper, W. B., Greidanus, F. J. A. M., Carcia, P. F. (1989a), *IEEE Trans. Magn. MAG-25*, 3764.

Zeper, W. B., Greidanus, F. J. A. M., Carcia, P. F., Fincher, C. R. (1989b), *J. Appl. Phys. 65*, 4971.

Zeper, W. B., van Kesteren, H. W., Jacobs, B. A. J., Carcia, P. F., Spruit, J. H. M. (1991), *J. Appl. Phys. 70*, 2264.

Zhang, Z., Wigen, P. E., Parkin, S. S. P. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 5649.

索　引